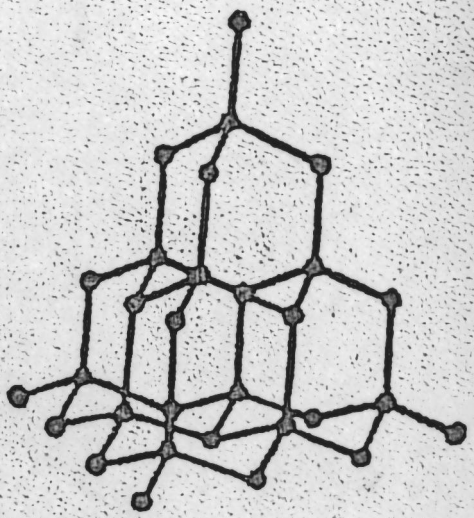
546
К795



Кремний

КРЕМНИЙ

СБОРНИК СТАТЕЙ

Перевод с английского
канд. техн. наук Б. А. КОЛАЧЕВА

Под редакцией
проф. Д. А. ПЕТРОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1960

546.28+669.7
К795

169912
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
АН. Киргизской ССР

Редакция литературы по вопросам
техники

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы все большее значение в полупроводниковой технике наряду с германием приобретает кремний, который обладает по крайней мере двумя существенными преимуществами перед германием: 1) рабочая температура кремния в приборах может достигать 200° вместо 70—80° для германия; 2) кремниевые выпрямители могут работать при значительно более высоких допустимых напряжениях. Эти два основных преимущества определяются большей шириной запрещенной зоны у кремния и открывают ряд новых применений полупроводниковых приборов.

В отличие от германия кремний является одним из наиболее распространенных в природе элементов: в земной коре содержится примерно 27,6% Si. Однако для применения в полупроводниковой технике требуется монокристаллический кремний очень высокой чистоты с содержанием электрически активных примесей менее 10^{-6} ат.%. Получение такого кремния представляет сложную задачу, и поэтому такой кремний все еще очень дорог.

Монокристаллы кремния, так же как и германия, содержат структурные несовершенства — двойники, дислокации, границы под малыми углами и т. д. Исследование влияния таких несовершенств на электрические свойства полупроводниковых кристаллов и изыскание мер устранения этих дефектов является одной из центральных проблем современной физики и металлургии полупроводников. Дислокации, в частности, существенно уменьшают время жизни неосновных носителей в полупроводниках и поэтому резко ухудшают свойства полупроводниковых приборов.

Электрические свойства кремния существенно зависят от ничтожных количеств примесей. Преднамеренно вводя в чистый кремний определенные примеси, можно изменить его характеристики в нужном направлении. В связи с этим возникла проблема легирования кремния ничтожно малыми количествами примесей. Один из методов введения примесей в кремний состоит в диффузионном насыщении образца при повышенных температурах. Таким методом были, в частности, созданы мощные кремниевые выпрямители и кремниевый фотоэлектрический преобразователь. Поэтому особо важное значение приобрело исследование процессов диффузии электрически активных примесей в полупроводниках.

Весьма важное значение имеют исследования термической обработки кремния, поскольку изготовление полупроводникового прибора требует его нагрева до сравнительно высоких температур для создания p — n-перехода. Этот нагрев, если не соблюдаются определенные предосторожности, может привести к существенным изменениям электрических характеристик материала. Знание разнообразных свойств полупроводника необходимо для сознательного его применения. Все эти проблемы нашли отражение в настоящем сборнике.

Весь материал сборника разбит на 8 разделов. В первом разделе помещены статьи общего характера, в которых приводятся данные об общих свойствах полупроводников и история их развития, сведения об основных свойствах кремния, о его преимуществах как полупроводникового материала по сравнению с другими элементами, об областях применения кремния.

Второй раздел посвящен вопросам получения кремния высокой чистоты. В этом разделе приводятся также подробные данные об аппаратуре, применяемой для очистки кремния.

В третьем разделе рассматриваются в основном вопросы зонной плавки кремния: оборудование для зонной плавки и некоторые технологические вопросы этого метода очистки.

Один из наиболее обширных разделов настоящего сборника — четвертый — посвящен структурным дефектам монокристаллов кремния. Большую часть этого раздела составляют работы Биллига, в которых автор подробно рассматривает механизм возникновения различного рода дефектов в монокристаллах кремния, методы выявления этих дефектов и пути их устранения. Ряд других работ посвящен исследованию дислокаций в кремнии.

В следующем, пятом, разделе рассматриваются свойства кремния: упругие свойства, электросопротивление, время жизни неосновных носителей, теплопроводность, испарение, адсорбция газов поверхностью кремния. Здесь же обсуждаются вопросы влияния некоторых примесей на свойства кремния и влияние дислокаций.

Вопросы термической обработки кремния рассмотрены в шестом разделе.

В седьмом разделе обсуждаются вопросы растворимости и диффузии примесей в кремнии и особое внимание уделяется экспериментальным методам исследования диффузии примесей в полупроводниках. Ряд таких методов отличается известным своеобразием, обусловленным некоторыми свойствами, присущими только полупроводниковым материалам.

В последнем, восьмом, разделе рассматриваются сплавы кремния с германием, представляющие особый интерес потому, что эти элементы смешиваются во всех весовых отношениях, образуя непрерывный ряд твердых растворов. На примере этого ряда можно проследить за непрерывным изменением ширины запрещенной

зоны и ряда других свойств от значений, свойственных чистому германию, до значений, свойственных чистому кремнию.

Некоторые работы, относящиеся к тематике настоящего сборника, читатель найдет в сборниках «Германий» (1955 г.), «Проблемы физики полупроводников» (1957 г.), выпущенных Издательством иностранной литературы, а также в сборнике «Электрофизические свойства германия и кремния» (1956 г.), выпущенном издательством «Советское радио».

Совсем недавно в Издательстве иностранной литературы вышла книга У. Данлэпа «Введение в физику полупроводников» (1959 г.), в которой также рассматриваются подобные вопросы.

В заключение следует отметить, что материалы, опубликованные в настоящем сборнике, представляют интерес не только для лиц, работающих в области полупроводников, но и для широкого круга физиков, металловедов и металлургов. Полупроводниковые монокристаллические вещества, подобные кремнию, обладающие весьма совершенной структурой и имеющие ничтожно малое содержание примесей, являются идеальной средой для изучения таких фундаментальных явлений в твердом теле, как диффузия, растворимость, структурные несовершенства, взаимодействие примесей.

Д. А. Петров

I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ КРЕМНИЯ

ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ [1])

Пирсон

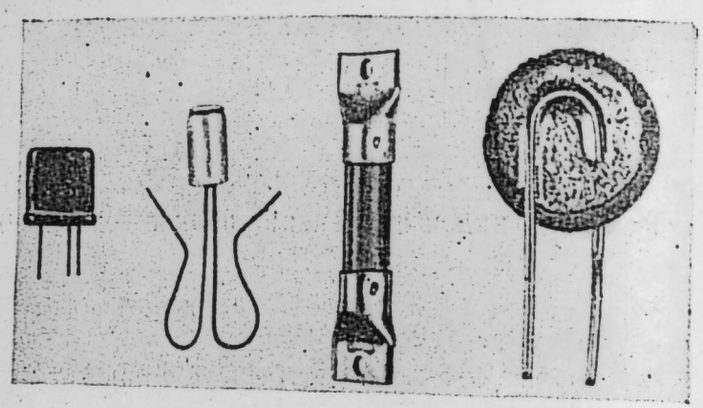
В лабораториях фирмы «Белл телефон» занимаются не только транзисторами, но исследуют самые разнообразные полупроводниковые приборы. Многие из них нашли уже важное применение в приборах, изготовляемых фирмой «Белл телефон», а новые имеют широкие перспективы технического применения. Пирсон, создавший совместно с Чапином и Фуллером солнечную батарею Белл, в настоящей статье рассматривает основные полупроводниковые материалы и некоторые приборы, основанные на их применении

Интерес к полупроводниковым материалам и приборам заметно возрос после того, как в 1948 г. стало известно о разработке транзистора в лаборатории фирмы «Белл телефон». В частности, очень подробно был исследован германий; история этого материала теперь известна довольно полно. Однако еще до транзистора был создан целый ряд других полупроводниковых приборов; в результате последних достижений число их быстро возрастает.

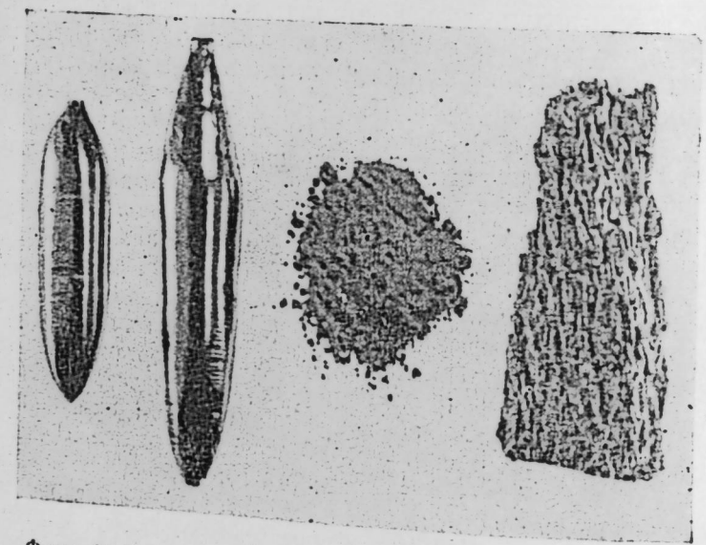
Один класс таких приборов представлен выпрямителями, детекторами и модуляторами, изготавливаемыми из таких довольно разнообразных полупроводниковых материалов, как окись меди, селен, германий и кремний. Другой класс — термисторы (или термосопротивления), которые обычно изготовляются из полупроводниковых окислов металлов, например никеля, марганца, кобальта или титана. К третьему классу, о котором следует упомянуть, относятся варисторы из карбида кремния. На фиг. 1 (слева направо) показаны: транзистор с $n — p — n$-переходом, изготовленный из германия; диод с $p — n$-переходом, изготовленный из кремния; термистор, выполненный из смеси окислов металлов; варистор — из карбида кремния. На фиг. 2 приведена фотография названных полупроводниковых материалов, на которой (слева направо) видны монокристаллический слиток германия; монокристаллический слиток кремния; смесь порошков окислов никеля, марганца и кобальта и поликристаллический образец карбида кремния.

Полупроводники, как показывает само название, составляют класс материалов с электрической проводимостью, промежуточной

[1]) Pearson G. L., *Bell Lab. Rec.*, 32, № 8, 285—289 (1954).



Фиг. 1. Слева направо: германиевый транзистор с n — p —n-переходом; кремниевый диод с p — n-переходом; термистор; варистор из карбида кремния.



Фиг. 2. Слева направо: монокристаллический слиток германия; монокристаллический слиток кремния; смесь порошкообразных окислов никеля, марганца и кобальта; поликристаллический образец карбида кремния.

между проводимостью изоляторов и металлов; их проводимость лежит в пределах 10^{-3} — 10^{3} $ом^{-1}см^{-1}$ при температурах, близких к комнатной. Для сравнения проводимость типичных металлов в том же температурном интервале составляет примерно $10^{5} ом^{-1}см^{-1}$, а проводимость изоляторов 10^{-6} — $10^{-15} ом^{-1}см^{-1}$ или ниже. Электропроводность полупроводников и многих изоляторов резко увеличивается с повышением температуры, в то время как электропроводность металлов убывает относительно медленно. По природе носителей тока полупроводники могут быть классифицированы на материалы с электронной, ионной и смешанной проводимостями. В материалах с ионной и смешанной проводимостями ионы перемещаются внутри твердого тела, изменяя таким образом состав материала. Так как это приводит к нестабильным характеристикам, рассмотрим лишь такие вещества, в которых ток переносится только электронами.

Еще в 1900 г. Друде предположил, что высокая электропроводность металлов обусловлена большим числом так называемых свободных электронов. Эти электроны являются свободными в том смысле, что под действием электрического поля они перемещаются через кристаллическую решетку, создавая таким образом ток. Их число для большинства металлов —порядка одного электрона на атом, или приблизительно 10^{22} электронов на 1 $см^{3}$; эта плотность электронов не изменяется сколько-нибудь заметно с температурой. В современной теории полупроводников, предложенной Вильсоном около 1930 г., устанавливается, что большинство электронов в этих веществах связано с их атомами, так что остается только небольшая часть электронов (1 электрон на 10^{3} — 10^{9} атомов), способных проводить ток. Далее, число свободных электронов увеличивается с повышением температуры, что объясняет высокий отрицательный температурный коэффициент сопротивления в полупроводниках.

Это увеличение электропроводности с повышением температуры используется в термисторах (сокращение слов «thermal resistors»), или термосопротивлениях. Этот класс приборов [1], который был впервые разработан в лабораториях фирмы «Белл телефон» около 1940 г., изготовляется из смеси окислов металлов. Порошкообразные окислы в нужной пропорции смешиваются со связующим веществом и прокаливаются при высокой температуре для получения твердого тела, к которому затем присоединяются вводы. Эти приборы имеют очень стабильные характеристики и изменяют свое сопротивление только под действием тепла. Они относятся к категории омических приборов — приборов, подчиняющихся закону Ома, согласно которому напряжение прямо пропорционально силе тока и сопротивлению. Они отличаются от других полупроводниковых приборов, не обнаруживающих омических свойств. Характеристики двух материалов, обычно применяющихся для термисторов, приводятся

в табл. 1. Было создано свыше 50 различных типов термисторов; более 10 млн. таких приборов работают в лабораториях фирмы «Белл телефон». Некоторые наиболее важные применения — автоматические регуляторы громкости в несущих системах, заграждающие фильтры в телефонных станциях, температурные компенсаторы и регуляторы температуры.

Таблица 1

Свойства материалов для термисторов

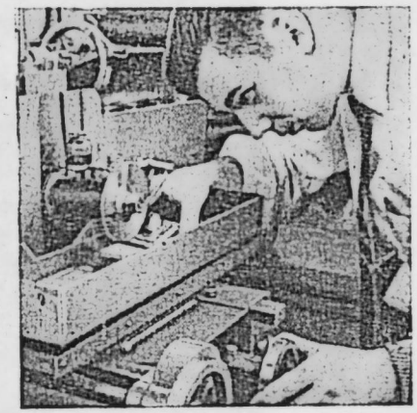
Материал	№ 1	№ 2
Состав	NiO; Mn_3O_4	NiO; Mn_3O_4; Co_2O_3
Сопротивление ρ при 25°, *ом·см*	2200	285
Температурный коэффициент α при 25° . .	4,4	3,8
$\rho_0°/\rho_{200°}$	500	220

Чтобы лучше понять электрические характеристики полупроводников, рассмотрим их химическое строение. Химические свойства атома определяются валентными или слабо связанными электронами в самой внешней, не заполненной целиком оболочке. В изоляторе все эти валентные электроны участвуют в химических связях, которые удерживают кристалл как единое целое, так что отсутствуют свободные электроны, переносящие электрический ток. Примером хорошего изолятора является алмаз, в котором 4 валентных электрона атома углерода связаны так прочно, что не могут перемещаться под влиянием электрического поля. Хотя такие полупроводники, как германий и кремний, имеют четырехвалентную решетку типа алмаза, их валентные электроны связаны не столь сильно и могут стать электронами проводимости просто за счет тепловых колебаний решетки даже при комнатной температуре или за счет энергии фотонов света. Энергия, необходимая для освобождения связанного электрона, для алмаза равна $11 \cdot 10^{-12}$ *эрг* (7 *эв*), в то время как для кремния — только $1{,}8 \cdot 10^{-12}$ *эрг* (1,1 *эв*), а для германия — всего лишь $1{,}2 \cdot 10^{-12}$ *эрг* (0,75 *эв*).

Свободный электрон дрейфует по направлению к аноду, если на кристалл наложено внешнее электрическое поле. Мы называем такой механизм проводимости проводимостью *n*-типа, так как ток переносят отрицательно (negative) заряженные частицы (электроны).

Одновременно имеет место второй механизм проводимости, который мы тоже должны рассмотреть. Когда электрон связи превращается в электрон проводимости, на его месте в зоне электронов связи (в валентной зоне) остается вакантное место,

или дырка. Соседний электрон связи может переместиться и заполнить это вакантное место; тем самым он переместит дырку в новое положение. Так как этот процесс повторяется неограниченно, свободная дырка блуждает по кристаллу почти так же легко, как свободный электрон. Под влиянием внешнего поля дырки дрейфуют в направлении, обратном направлению дрейфа электронов. Мы называем проводимость, обусловленную дырками, проводимостью *p*-типа, так как дырки ведут себя как положительно (positive) заряженные частицы. Эта двойственная природа проводимости — электронная проводимость (*n*-тип) и дырочная проводимость (*p*-тип)—является основой новой полупроводниковой электроники, развитой Шокли (из лаборатории «Белл телефон») в его книге [2], опубликованной в 1950 г.



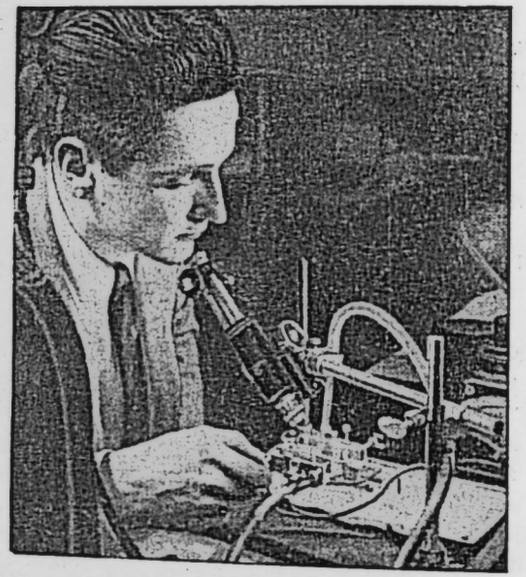
Фиг. 3. Установка слитка германия в станок для отпиливания пластинки.

В приведенных выше рассуждениях мы рассмотрели только чистые (собственные) полупроводниковые кристаллы, в которых под влиянием тепла и света возникает всегда одинаковое число электронов и дырок. Добавляя к кристаллу определенные примесные атомы, можно получить кристалл, который проводит ток почти полностью с помощью электронов (*n*-тип) или почти полностью с помощью дырок (*p*-тип).

Рассмотрим кристалл германия, в котором один из атомов замещен атомом элемента из V группы периодической таблицы, например атомом фосфора. Фосфор имеет пять валентных электронов, на один больше, чем германий, так что после образования связей с четырьмя соседними атомами германия остается один лишний валентный электрон. Этот электрон очень слабо связан (энергия активации равна $1{,}6 \cdot 10^{-14}$ *эрг*$=0{,}01$ *эв*), и он становится свободным за счет теплового движения даже при температуре жидкого азота. Когда этот электрон уходит, атом фосфора остается положительно заряженным. При наложении электрического поля на кристалл германия, к которому добавлено много атомов фосфора, имеет место лишь проводимость *n*-типа, так как в процессе ионизации не образуется дырок, а положительно заряженные ионы фосфора прочно связаны в решетке германия.

Если ввести в кристалл примесные атомы из III группы периодической таблицы, например атомы бора, то имела бы место только

проводимость *p*-типа. Это происходит потому, что бор имеет всего лишь три валентных электрона, так что в зоне связанных валентных электронов остается дырка. Эта дырка также слабо связана и свободно переносит ток, в то время как отрицательно заряженный атом бора остается неподвижным. Если одновременно добавлять примесные атомы фосфора и бора, то проводимость будет того типа, какую



Фиг. 4. Установка с помощью микроманипулятора золота и алюминия на кубик кремния для наплавления.

создает избыточная примесь, а число свободных носителей тока будет равно разности числа носителей разного типа.

При наложении на полупроводниковый кристалл внешнего электрического поля скорость свободных носителей тока прямо пропорциональна напряженности поля. Скорость в *см/сек* при напряженности поля 1 *в/см* называется подвижностью. Подвижность электронов больше подвижности дырок; как те, так и другие быстрее перемещаются в германии, чем в кремнии.

В 1 $см^3$ германиевого кристалла с собственной проводимостью имеется $4{,}42 \cdot 10^{22}$ атомов, и при комнатной температуре электропроводность, обусловленная ионизированными парами электрон—дырка, равна только 0,021 $ом^{-1}см^{-1}$. Добавление фосфора (или бора) в количестве, отвечающем содержанию только одного атома на миллиард атомов германия, заметно увеличивает проводимость последнего и превращает его в кристалл *n*-типа (или *p*-типа). Важным вкладом в современную технологию полупроводников является разработка химиками и металлургами фирмы «Белл телефон» методов очистки германия и кремния до столь высокой степени чистоты. Не менее важна разработка методов получения монокристаллов этих элементов, содержащих контролируемые количества определенных примесей. Некоторые из констант германия и кремния, имеющие отношение к рассматриваемому вопросу, приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Свойства германия и кремния

Физические свойства	Ge	Si
Температура плавления, °C	936	1420
Плотность, $г/см^3$	5,323	2,328
Коэффициент теплового расширения при 25°, $1/град$	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность при 25°, *кал/сек·см·град*	0,14	0,20
Удельная теплоемкость, (0—100°), *кал/г·град*	0,074	0,181
Атомный вес	72,60	28,08
Постоянная решетки, *см*	$5{,}657 \cdot 10^{-8}$	$5{,}431 \cdot 10^{-8}$
Число атомов в 1 $см^3$	$4{,}42 \cdot 10^{22}$	$5{,}22 \cdot 10^{22}$
Объемная сжимаемость, $см^2/дин$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	$0{,}98 \cdot 10^{-12}$
Диэлектрическая постоянная	16	12
Энергия ионизации собственных атомов, *эв*	0,75	1,1
Энергия ионизации примесных атомов, *эв*	~0,01	~0,04
Собственное сопротивление при 300° К, *ом·см*	47	3000
Подвижность электронов при 300° К, $см^2/в \cdot сек$	3600	1260
Подвижность дырок при 300° К, $см^2/в \cdot сек$	1700	500

Если металлическое острие приводится в контакт с примесным полупроводником, то такое устройство имеет нелинейную зависимость силы тока от напряжения и действует как выпрямитель. Таким образом, этот прибор по своей характеристике является

неомическим прибором. Такой класс приборов называют диодами с точечным контактом. Для образца n-типа сила тока получается больше, когда полупроводник заряжен отрицательно, а металлическое острие — положительно; сила тока будет меньше, если полюса поменять. Для образца p-типа знак эффекта изменяется на противоположный; при этом сила тока больше, когда полупроводник положителен.

Действие диода можно пояснить с помощью описанной выше картины химической связи в примесном полупроводнике. Допустим, мы контактируем металлическое острие с германиевым кристаллом, содержащим фосфор (n-тип). В кристалле избыточные валентные электроны термически возбуждены, так что атомы фосфора положительно заряжены. Электроны уходят из контактной области, оставляя, таким образом, вблизи острия положительно заряженный барьерный слой толщиной от 10^{-6} до 10^{-4} *см*. Этот барьерный слой является областью высокого сопротивления, так что при наложении внешнего напряжения между металлическим острием и полупроводником почти все падение напряжения приходится на этот слой. Если внешнее напряжение таково, что полупроводник заряжен положительно, запирающий слой увеличивается в толщине и сопротивление растет. Если полупроводник заряжен отрицательно, запирающий слой становится тоньше и при достаточно высоком напряжении исчезает полностью. Это есть направление малого сопротивления и большой силы тока. Случай контакта полупроводника p-типа с металлом аналогичен рассмотренному, за тем исключением, что свободными носителями тока являются дырки и направление внешнего поля должно быть изменено на обратное. Кремниевые диоды с точечным контактом были разработаны во время второй мировой войны и применялись в большом количестве в качестве детекторов для радаров. После войны в еще большем количестве производятся германиевые диоды с точечным контактом, применяемые в электронных приборах в качестве элементов цепей.

Транзистор с точечным контактом, разработанный Бардиным и Браттейном, был создан в соответствии с программой исследовательских работ по полупроводникам в лабораториях «Белл телефон». Он состоит из двух близко расположенных металлических контактов (острий), впрессованных в пластинку германия n-типа. К одному металлическому острию (эмиттеру) приложено смещение в прямом направлении, т. е. острие положительно, а к другому металлическому острию (коллектору) приложено смещение в обратном направлении, т. е. острие отрицательно. Полупроводник соединяется с омическим электродом большого сечения, который служит общей базой. При нулевой силе тока на эмиттере коллектор имеет высокое сопротивление для нормально существующих электронов, но при наличии тока на эмиттере вблизи эмиттера генерируются дырки. Эти дырки перемещаются к отрицательно смещенному коллектору, и прибор работает как усилитель, давая выигрыш в силе тока, напряжении и мощности.

Еще одним типом неомического полупроводникового прибора является варистор (от слов «variable resistor») из карбида кремния [3]. Зерна карбида кремния перемешиваются с графитом и зернистой глиной, а затем прессуются в тонкие пластинки. Эти пластинки прокаливаются в соответствующей восстановительной атмосфере до тех пор, пока не образуется огнеупорная масса. После присоединения электродов к двум поверхностям пластинки получается прибор, электрические характеристики которого в большом диапазоне напряжений V определяются уравнением $I = KV^n$, где I — сила тока, K — константа, n — константа, изменяющаяся от 3 до 7 в зависимости от условий изготовления прибора и применяемого напряжения. Хотя принцип действия этого прибора не вполне понят, его неомическая природа однозначно определяется характером выпрямляющих контактов между зернами карбида кремния, которые вкраплены в изоляционную зернистую глину. Хотя варисторы из карбида кремния были впервые изготовлены около 1930 г., они не применялись широко в приборах фирмы «Бэлл телефон» до 1951 г., когда их начали использовать в телефонных аппаратах типа 500 в качестве выравнивающих цепей.

Полупроводниковые материалы, рассмотренные выше, однородны по составу по всему объему каждого монокристалла, т. е. они представляют собой полностью n-тип или p-тип. Теперь мы обратимся к материалам, в которых одна часть монокристалла умышленно изготовлена n-типа, а другая p-типа. Огромный интерес для нас представляет граница между областями двух типов проводимостей, которую мы называем p — n-переходом. Благодаря тому что p — n-переход действует как почти совершенный выпрямитель и эмиттер, он становится самым важным элементом в современной технологии полупроводников. Следуя фундаментально развитой Шокли теории p — n-перехода, опубликованной в 1949 г., мы создали следующие полупроводниковые приборы: 1) германиевые n — p — n- и p — — n — p-транзисторы; 2) германиевый фототранзистор с p — n-переходом; 3) германиевый мощный выпрямитель с p — n-переходом и диод из кремния с вплавленным p — n-переходом; 4) униполярный и p — n — i — p-транзисторы; 5) недавно описанные в печати солнечная батарея из кремния с p — n-переходами, мощный выпрямитель и прибор для защиты от молнии [4]. Свойства p — n-переходов описаны довольно полно в статье [5] по полупроводниковым приборам.

В последние годы предметом особого интереса является совершенно новый класс полупроводниковых материалов. Этот класс представлен химическими соединениями с равным числом атомов элементов III и V групп периодической таблицы. Хотя отдельные элементы являются металлами и имеют различную кристаллическую

169912
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А.Н. Киргизской ССР

структуру, при образовании стехиометрических соединений (в данном случае соединений с равным числом атомов компонентов) возникает решетка типа алмаза и соединения приобретают полупроводниковые свойства. Наиболее полно исследованы свойства антимонида индия (InSb), хотя изучаются также антимонид галлия (GaSb), антимонид алюминия (AlSb), фосфид галлия (GaP), фосфид индия (InP). Несмотря на то, что практически применяемых приборов на основе этого класса соединений еще не создано, предварительные результаты исследований являются многообещающими; после дополнительных усовершенствований эти приборы могут найти в дальнейшем практическое применение.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bell Lab. Rec.*, 106 (December 1940).
2. Shockley W., Electrons and Holes in Semiconductors, D. van Nostrand Co., Inc., New York, 1950.
3. *Bell Lab. Rec.*, 46 (October 1940).
4. *Bell Lab. Rec.*, 232 (June 1954).
5. *Bell Lab. Rec.*, 203 (June 1954).

СОЛНЕЧНАЯ БАТАРЕЯ БЕЛЛ [1])

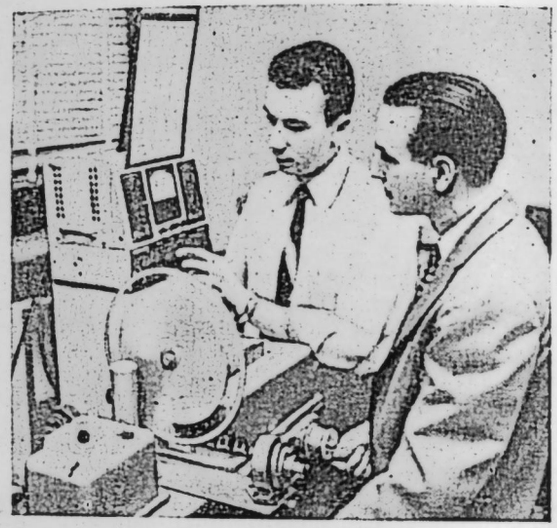
Чапин, Фуллер, Пирсон

Солнце является первоисточником всей энергии, которую человек имеет в своем распоряжении. По этой причине наука длительное время изыскивает эффективные методы превращения солнечной энергии в более удобную форму энергии. Солнечная батарея Белл непосредственно превращает в электрическую энергию 11% той энергии, которую она получает от солнца; в этом отношении она значительно превосходит другие типы фоточувствительных элементов. По потенциальной технической ценности такой прибор является достижением огромного значения не только в средствах связи, но и во многих других отраслях современной технологии.

Солнечная батарея Белл состоит из большого числа отдельных солнечных кремниевых элементов, каждый из которых может превращать энергию солнечного света в электрическую энергию с более высоким коэффициентом полезного действия, чем любой ранее созданный фотоэлектрический прибор. После того как в апреле 1954 г. стало известно о разработке солнечной батареи Белл, она вызвала значительный интерес и широкое обсуждение. Поэтому достаточно дать лишь краткие сведения о принципе ее действия, прежде чем перейти к некоторым, более существенным фактам относительно ее конструкции и электрических характеристик. Следует, однако, отметить, что солнечная батарея Белл является пока еще экспериментальным прибором, сконструированным из дорогих материалов путем сложной технологии.

Основой солнечного элемента является p — n-переход [1], или граница между областями различной электрической проводимости в полупроводниковом кристалле. Такие переходы были открыты в лаборатории Белл в 1930 г. Олом и Скаффом, которые заметили также, что эти переходы светочувствительны; это свойство позднее было использовано в конструкции фототранзисторов [2]. Фотоны света при падении на полупроводник вырывают электрон из его нормального положения в кристаллической решетке, образуя положительно заряженную «дырку», или вакантное место. Как электрон, так и дырка смогут переносить электрический ток, если предотвратить их рекомбинацию и, следовательно, их взаимную нейтрализацию. p — n-Переход создает внутреннее электрическое поле, которое затягивает электроны в область n-типа,

[1]) Chapin D. M., Fuller C. S., Pearson G. L., *Bell Lab. Rec.*, 33, № 7, 241—246 (1955).

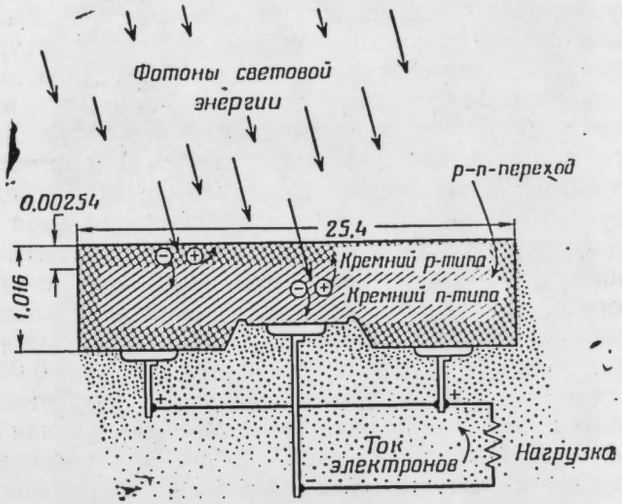


Фиг. 1. Работа со спектрометром по определению чувствительности кремниевой солнечной батареи.



Фиг. 2. Осмотр солнечных батарей Белл при их работе на солнечном свете в процессе длительных экспериментов по зарядке аккумуляторной батареи.

или отрицательную область перехода, а дырки — в область *p*-типа, или положительную область, прежде чем большинство из них рекомбинирует. Можно сказать, что переход собирает электроны и дырки. Применяя соответствующие контакты и выводы на обеих сторонах перехода, результирующий ток можно использовать во внешней цепи. Следовательно, превращение световой энергии в электрическую происходит практически за счет возникновения



Фиг. 3. Поперечное сечение кремниевого солнечного элемента с иллюстрацией возникновения пар электрон — дырка за счет фотонов световой энергии.

пар «электрон — дырка» — процесса, который приобретает особое значение под влиянием электрического поля p — n-перехода.

Таким образом, солнечный элемент, схема которого приведена на фиг. 3, есть просто p — n-переход, сконструированный так, чтобы эффективнее использовать это явление. Переход выполняется очень большим и ориентируется своей поверхностью по направлению к солнцу; верхний слой элемента изготовляется очень тонким, чтобы как можно больше эффективных фотонов могло проникать в область перехода.

В кремнии большая часть солнечной энергии абсорбируется во внешнем слое толщиной 0,0254 *мм*, а чтобы можно было собрать пары электрон—дырка, они должны возникать внутри слоя перехода толщиной около 0,00254 *мм*. Помимо соблюдения этих тонких размеров, необходимо также, чтобы поверхностный слой имел высокую проводимость; в противном случае много электрической энергии терялось бы за счет тепла, образующегося из-за внутрен-

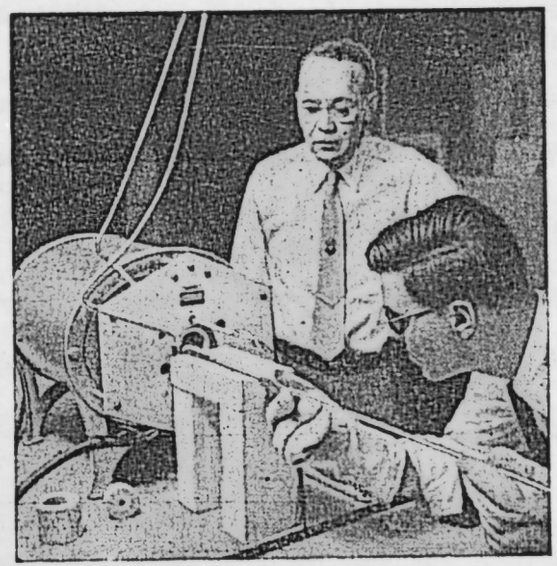
него сопротивления элемента. Эти рассуждения приводят к схеме прибора, показанной на фиг. 3, и вопрос заключается в том, как ее выполнить.

Решение этой проблемы вытекает из основных закономерностей диффузии в твердых телах. Диффузионные методы оказываются идеальными методами получения как контролируемой глубины поверхностного слоя, так и высокой поверхностной электрической проводимости. Было найдено, что выгоднее всего применять в качестве диффундирующего элемента бор. В этом случае температура диффузионного отжига должна приближаться к температуре плавления кремния (1420°) и соотношение между временем диффузии и глубиной диффузионного слоя должно быть точно известно.

Один из методов получения *p*-слоя состоит в нагреве пластинки кремния *n*-типа при высокой температуре в присутствии газа, содержащего бор. Бор выделяется из его химического соединения и диффундирует в кремний. Глубина диффузионного слоя определяется температурой и продолжительностью происходящего диффузионного процесса. Такой процесс приводит к уменьшению концентрации бора с увеличением глубины. Кремний наиболее сильно легирован бором на самой поверхности. В глубь кристалла концентрация убывает до тех пор, пока на глубине примерно 0,00254 *мм* не достигает такого низкого значения, что уже преобладает материал *n*-типа — основная часть кристалла кремния, легированная мышьяком. Это изменение типа проводимости определяет положение перехода. Еще глубже в кристалле, за пределами перехода, концентрация бора падает до нуля. Разница между числом атомов мышьяка и бора на различных глубинах создает градиент электрического поля, который, как указывалось ранее, собирает пары электрон—дырка.

Кроме диффузионного насыщения, остаются еще весьма существенные проблемы создания подходящих контактов и изготовления корпуса готового элемента для защиты от механических повреждений и влияния погоды. Обе эти проблемы должны быть решены таким образом, чтобы элемент имел хорошие электрические характеристики в течение длительного периода времени. Возвращаясь к фиг. 3, мы видим, что после диффузионного насыщения пластинка кремния со всех сторон окружена слоем материала *p*-типа. Как видно из чертежа, *p*-слой удаляется затем с части нижней поверхности и создается контакт к основной части кристалла. Выполнением контактов к *p*-слою завершается изготовление электрической части конструкции.

Тонкий *p*-слой так легко нарушается, что изготовление контактов методами сплавления или сварки практически невозможно. Контакты в первых солнечных элементах были выполнены просто нанесением кистью слоев металлических лаков поверх омедненных частей элемента, но такие контакты со временем портятся. Впоследствии было опробовано много других методов, например металлические слои получались путем наплавки, электроосаждения и конденсации металлических паров. Потребуются дополнительная работа и длительные испытания, прежде чем будет найден наилучший тип контакта; то же самое можно сказать и о проблеме изготовления корпуса элемента. До настоящего времени элементы

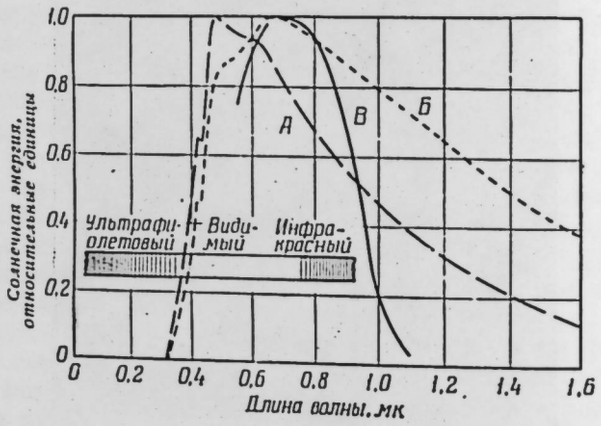


Фиг. 4. Проведение диффузионного отжига. В печь помещается трубка, содержащая пластинку кремния и соединения бора.

заключались в твердые блоки из прозрачной пластмассы и в блоки из пенопластов. Использовались различные формы и размеры корпуса, причем некоторые из них были выполнены из прозрачной пластмассы, отлитой в форме линз, чтобы получить наилучшую фокусировку солнечного света на поверхность элемента. В процессе экспериментальных исследований было разработано несколько перспективных методов изготовления контактов и корпусов, так что, по-видимому, ни та, ни другая проблема не создаст серьезных затруднений.

Все эти переменные, определяющие действие солнечных элементов, позволяют получить довольно широкий диапазон электрических характеристик. Некоторые наиболее важные теоретические данные, которые должны быть учтены при конструировании с целью получения наилучших электрических характеристик, приведены на фиг. 5. На этом графике нанесены три кривые. Кривая *A* дает распределение солнечной энергии (в относительных долях от макси-

мальной энергии, принятой за единицу) по различным длинам волн. Эта кривая была построена на основании опубликованных данных, полученных в ясную погоду при нахождении солнца в зените и перпендикулярном падении света. Кривая *Б* дает относительное число фотонов при бесконечно малых приращениях длин волн; она получается из кривой *А* путем умножения на длину волны. Кривая *В* есть кривая чувствительности при коротком замыкании для кремниевого солнечного элемента; она была выведена с помощью спектрометра, приспособленного для получения равных количеств энергии при различных длинах волн, а также путем подгонки значений чувствительности в соответствии с количеством энергии,



Фиг. 5.

А — кривая распределения солнечной энергии, *Б* — кривая распределения фотонов, *В* — кривая чувствительности кремниевого солнечного элемента при коротком замыкании.

получаемой за счет солнечного света. Кривые *Б* и *В* также даны в относительных долях от максимального значения, принятого за единицу. Для сравнения приведены приблизительные пределы видимого спектра.

Чтобы правильно интерпретировать данные, приведенные на фиг. 5, нужно учесть следующее. Левая часть диаграммы соответствует фотонам, имеющим большую энергию, так что для получения данного количества энергии нужно меньшее число фотонов. Наоборот, в правой части диаграммы для получения того же количества энергии требуется большее число фотонов. Это очевидно из диаграммы: например, при относительной энергии 0,6 кривая *Б*, определяющая число фотонов, проходит ниже кривой распределения солнечной энергии *А* в левой части диаграммы и выше ее — в правой.

Следует отметить, что солнечный элемент не чувствителен к

фотонам, имеющим длины волн больше 1,1 *мк* (длина волны 1,1 *мк* соответствует энергии примерно 1,0 *эв*). Эти фотоны малой энергии свободно проходят через кремний и не создают пар электрон—дырка. Все фотоны, имеющие длину волны меньше 1,1 *мк*, будут иметь более чем достаточно энергии для образования пары электрон-дырка; эта избыточная энергия переходит в тепловую энергию. Энергия дополнительно теряется еще потому, что некоторые из фотонов с высокой энергией создают пары электрон—дырка слишком близко к поверхности или слишком далеко от перехода, чтобы быть «собранными» на переходе. Условия таковы, однако, что в этом элементе «собирается» максимальное число электронов и дырок (т. е. элемент показывает максимальную чувствительность) при длине волны приблизительно 0,75 *мк*, около границы между областями видимого и инфракрасного света.

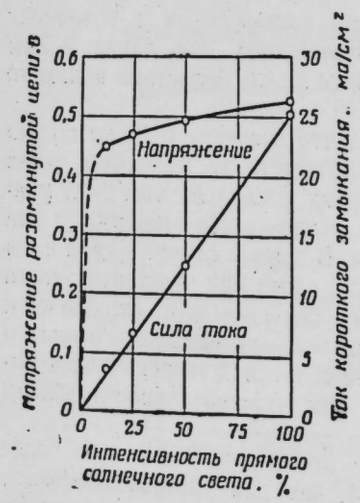
В связи с этим следует отметить, что значение 0,75 *мк* весьма близко к длине волны, которой соответствует максимум числа фотонов солнечного света, определяемых кривой *Б*. Этот факт указывает на то, что кремний близок к идеальному материалу для преобразователей солнечной энергии. В данном случае *p*-слой имел глубину 0,00254 *мм*. Для более тонких слоев пик чувствительности будет иметь место при длинах волн, меньших 0,75 *мк*, ближе к фиолетовому концу спектра; но если мы заинтересованы главным образом в максимальном превращении солнечной энергии в электрическую, то имеет смысл получить пик чувствительности вблизи инфракрасной области.

Так как подернутое дымкой или отчасти облачное небо более прозрачно для инфракрасных лучей, чем для ультрафиолетовых, чувствительность к инфракрасным лучам также свидетельствует о том, что плохие световые условия не являются препятствием для выгодного использования элемента. Если день начинается сплошной облачностью на небе, а затем погода постепенно улучшается, благодаря чему прогрессивно возрастает количество солнечного света, то мы получим изменяющиеся характеристики, приведенные на фиг. 6. На графике, приведенном на этой фигуре, отложены ток короткозамкнутого элемента и напряжение разомкнутой цепи в зависимости от процента интенсивности прямого солнечного света. Ток линейно возрастает, а напряжение быстро увеличивается до своего максимального значения.

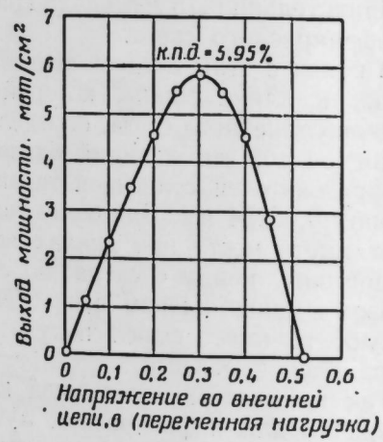
Кривые, приведенные на фиг. 6, представляют лишь предельные условия разомкнутой и короткозамкнутой цепей. В промежуточных условиях для различных внешних нагрузок мы можем построить кривую мощности, подобную приведенной на фиг. 7. При полном солнечном освещении мощность элемента достигает максимума при напряжении, несколько более низком, чем это отвечает оптимальной чувствительности при разомкнутой цепи. Это значение оптимальной мощности было использовано для определения к. п. д. элемента,

в данном случае равного примерно 6%. Это значение было получено при рабочей температуре 25°. При более высоких температурах выходное напряжение падает, но сила тока возрастает, так что изменение к. п. д. не очень велико в приемлемом интервале рабочих температур.

При значениях интенсивности солнечного света, меньших 100%, кривые мощности получаются подобными приведенной на фиг. 7 с пиком мощности всегда при одном и том же напряжении, а именно около 0,3 *в* на каждый элемент. Это означает, что прибор постоянного



Ф и г. 6. Напряжение разомкнутой цепи и ток короткого замыкания при различной интенсивности солнечного света (рабочая температура 25°).

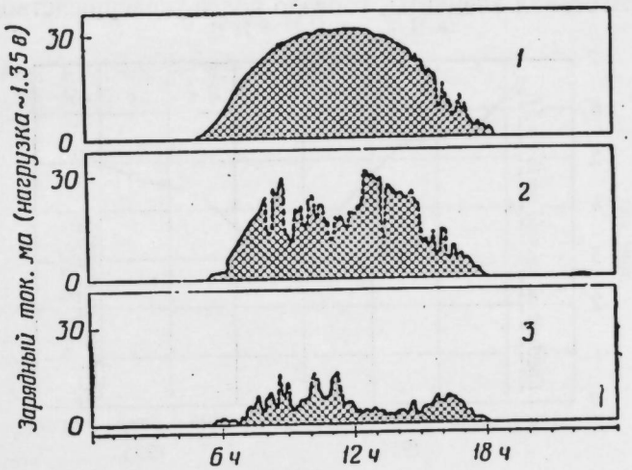


Ф и г. 7. Выход мощности солнечного элемента при различных внешних нагрузках при рабочей температуре 25° при полном солнечном освещении.

напряжения, например аккумуляторная батарея, является почти совершенной нагрузкой для солнечной батареи в широком интервале значений солнечного освещения. Это означает, что, хотя общая мощность снижается при слабом свете, к. п. д. остается в основном неизменным в противоположность солнечным преобразователям, в которых солнечная энергия сначала преобразуется в тепловую. Это обстоятельство очень важно для возможности применения солнечных элементов. Например, в экспериментах с сельской телефонной системой наша лаборатория планирует использование солнечной батареи для зарядки аккумуляторной батареи.

До сих пор мы описывали характеристики, которые наблюдаются в первый период работы элементов. Однако, поскольку речь идет о практических применениях элементов, особый интерес представляет

вопрос, как будет работать батарея в течение длительного периода времени. Так как со времени изобретения этого прибора прошло относительно мало времени, то точные данные о его долговечности не могут быть сейчас представлены. Однако интересно отметить, что в одной из первых демонстраций элемента солнечная батарея была использована для питания мотора, вращавшего маленький диск; этот диск непрерывно вращался при обычном внешнем освещении в течение целого года, прошедшего после демонстрации. Рассматриваемый вопрос лучше демонстрируется на диаграммах,



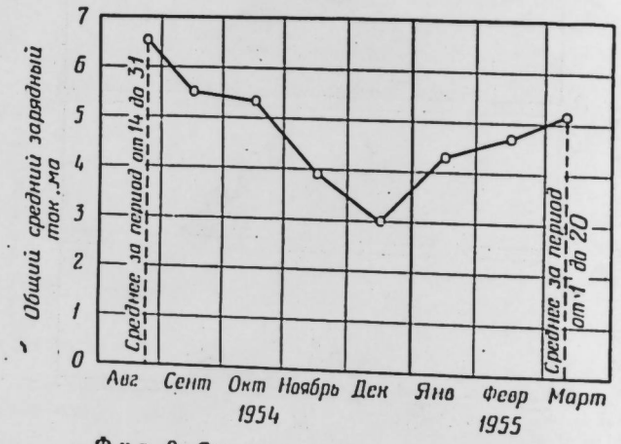
Ф и г. 8. Зарядный ток аккумуляторной батареи в ясный, частично облачный и почти полностью облачный день.

1 — 18 августа 1954 г. (большей частью ясно); *2* — 5 сентября 1954 г. (частичная облачность); *3* — 8 сентября 1954 г. (почти сплошная облачность).

приведенных на фиг. 8 и 9. Солнечная батарея, состоящая из пяти элементов, соединенных в серии, с общей площадью около 10 $см^2$, была смонтирована в месте, освещаемом солнцем, и заряжала аккумуляторную батарею. Изменения силы зарядного тока непрерывно записывались в течение нескольких месяцев. На фиг. 8 показаны записи для трех дней с различными условиями погоды. Отчетливо выявляется общий ход кривых от утра к полудню и далее к вечеру с резкими пиками и провалами, вызванными изменением облачности. Кривые этого типа показывают, что некоторые облачные образования, отражающие солнечный свет, могут действительно привести к более высоким чувствительностям, чем чувствительность при безоблачном небе. На фиг. 9 приведены средние значения силы тока за полмесяца и месяц. Здесь опять заметны отклонения,

обусловленные средними изменениями условий погоды. Видно также, что чувствительность уменьшается осенью, когда дни становятся короче, и увеличивается после зимнего солнцестояния. Дополнительные сведения по этому вопросу могут быть собраны после того, как мы сможем точно определить размеры солнечной батареи для проведения той или иной работы.

Хотя здесь приводятся данные последних исследований, полученных в течение прошлого года, настоящая статья основана все же главным образом на результатах предварительной работы. После изобретения солнечной батареи отдел усовершенствования лаборатории Белл изготовил элементы, гораздо более усовершенствованные,



Фиг. 9. Среднемесячный зарядный ток.

чем первые, экспериментальные модели. Лучшие из первых элементов имели к. п. д. около 6%. К. п. д. новых элементов возрос до 8%, а к. п. д. некоторых элементов достиг даже 11%, что является чрезвычайно хорошим результатом, учитывая трудности, присущие этой проблеме.

Выводы

1. Солнечная батарея Белл является экспериментальным прибором, превращающим энергию солнечного света непосредственно в электрическую энергию без промежуточных ступеней.

2. Батарея Белл по крайней мере в 15 раз более эффективна, чем лучшие из ранее разработанных преобразователей солнечной энергии, в результате чего она является первым реальным источником солнечной энергии.

3. В ней нет движущихся частей или химических веществ, вызывающих коррозию, и поэтому она может работать очень долго.

4. К. п. д. этого прибора по превращению падающей световой

энергии остается в основном постоянным даже при слабом свете, когда другие типы преобразователей работать не могут.

5. Солнечная батарея Белл заряжает аккумуляторную батарею до постоянного напряжения, и комбинация солнечной и аккумуляторной батареи может, таким образом, давать стабильный выход мощности и днем и ночью, в хорошую и плохую погоду.

6. Солнечная батарея Белл является результатом той же программы исследований, которая привела к открытию транзистора в лаборатории Белл. Особенно пригодна она для применения в современных транзисторных приборах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bell Lab. Rec.*, 28, № 8, 337 (1950).
2. *Bell Lab. Rec.*, 32, № 6, 203 (1954).

РАЗРАБОТКА МОЩНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ДИОДОВ [1])

Принс

В последнее время много внимания уделяется возросшему применению кремния в полупроводниковых приборах, таких, как различные типы транзисторов и солнечная батарея Белл. Полупроводниковые свойства кремния с успехом используются также в других менее известных устройствах. Разработана серия мощных диодов для выпрямления токов и для ряда других целей с применением кремния в качестве основного элемента. По своим электрическим и термическим свойствам, а также вследствие малых размеров эти приборы идеально подходят для ряда применений в лабораториях фирмы «Белл».

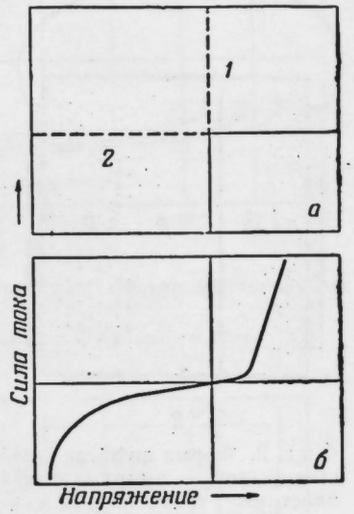
В течение последних двух лет кремниевый фотоэлектрический преобразователь, известный обычно как солнечная батарея Белл [1], привлекает широкое внимание. Эта батарея относится к классу приборов, которые стали возможны благодаря применению диффузионного введения примесей в кремний для создания p — n-переходов. Для получения достаточных количеств полезной мощности с помощью кремниевых фотоэлектрических элементов необходимо применять сравнительно большие количества дорогостоящих монокристаллов кремния. Поэтому до значительного снижения стоимости такого кремния применение этих элементов будет очень ограничено.

Успехи исследований, благодаря которым был создан кремниевый фотоэлектрический элемент, в дальнейшем привели также к разработке мощного кремниевого диода. Самые последние мощные кремниевые диоды, в которых используются небольшие количества монокристаллов кремния, широко применяются в области электроники. Если эти приборы изготовлять в больших количествах, стоимость используемого в них кремния будет порядка всего лишь нескольких центов за диод, даже при существующей в настоящее время цене чистого кремния. По электрическим свойствам эти диоды являются, по-видимому, наилучшими мощными кремниевыми выпрямителями, изготавливаемыми в настоящее время. Ряд других применений этих диодов основан на использовании отличных прямых и обратных вольт-амперных характеристик диффузионных переходов. Термические свойства кремния позволяют применять

[1]) Prince M. B., *Bell Lab. Rec.*, 34, № 5, 161—164 (1956).

эти диоды при температурах более высоких, чем те, которые могут выдерживать в работе выпрямители из окиси меди, селена или германия.

На фиг. 1,*а* показана характеристика идеального выпрямителя. В прямом направлении этот выпрямитель пропускает большой ток без заметного падения напряжения, а в обратном направлении совсем не пропускает тока при любом приложенном напряжении. В настоящее время прибора с такой характеристикой не существует. Типичный полупроводниковый выпрямитель имеет характеристику, показанную на фиг. 1,*б*.



Ф и г. 1.

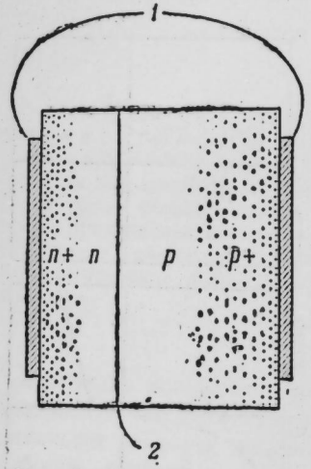
а — вольт-амперная характеристика идеального выпрямителя; *б* — вольт-амперная характеристика реального полупроводникового выпрямителя. *1* — прямое направление; *2* — обратное направление.

Чтобы иметь эффективный выпрямитель, нужно стремиться к возможно более низкому последовательному сопротивлению. Это сопротивление состоит из двух частей: сопротивления самого кремния и контактного сопротивления. Применение диффузионного метода и принятая в настоящей работе методика изготовления контактов к приборам позволяет получить довольно низкие последовательные сопротивления.

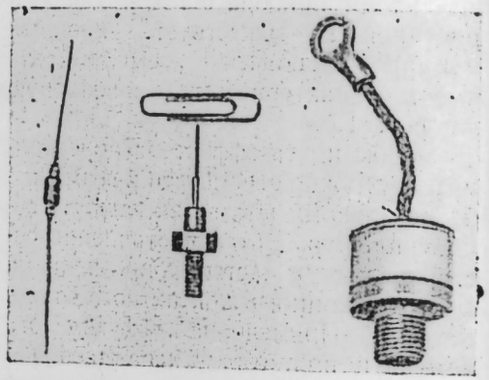
Кремниевые диоды изготовляют из пластинок кремния p-типа. В этом методе фосфор диффундирует с одной стороны пластины для получения p — n-перехода, а бор диффундирует с противоположной стороны пластины, чтобы можно было изготовить контакт низкого сопротивления. Сравнительно высокая концентрация фосфора у поверхности пластины кремния приводит к образованию области, которая обозначается как n^+ для отличия ее от области n, образующейся вследствие более низкой концентрации примесного фосфора более глубоко в пластине. Подобным же образом диффузия бора приводит к образованию в пластине p- и p^+-областей. Получающаяся в результате такой обработки структура пластины показана на фиг. 2. Такая структура снижает эффективное сопротивление самой пластины кремния до ничтожно малых значений.

Снижение сопротивления самого кремния можно в общих чертах описать следующим образом. Когда на диод накладывается прямое напряжение, то электроны из сильно легированной области n^+ инъектируют в область p-типа. Если время жизни этих электронов

в области p-типа достаточно велико, то они диффундируют через область p и достигают области p^+ при небольшой рекомбинации. Для сохранения электрической нейтральности дырки инъектируют в p-слой из области p^+. Эти избыточные подвижные носители, как электроны, так и дырки, понижают сопротивление основной массы



Ф и г. 2. Форма диффузионной кремниевой выпрямляющей пластины; такая форма снижает эффективное сопротивление самой пластины кремния до ничтожно малых значений.
1 — контакты низкого сопротивления; *2* — p — n-переход.



Ф и г. 3. Усовершенствованные кремниевые выпрямители.
Слева — 0—1 *а*, в центре — 1—10 *а*, справа — 10—100 *а*. (Канцелярская скрепка дана для сравнения размеров.)

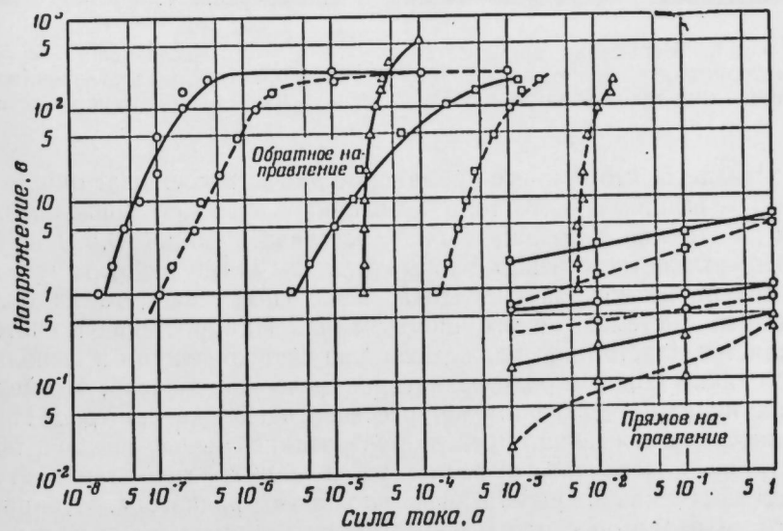
кремния. Чем выше плотность тока, тем выше плотность инъектированных подвижных носителей и поэтому ниже эффективное сопротивление. Когда на диод накладывается обратное напряжение, получается обычная обратная характеристика.

Готовая кремниевая пластинка диаметром до 25 *мм* покрывается электролитически никелем для обеспечения припайки вводов к получающимся диодам. Затем из пластины вырезается куб, размеры которого соответствуют типу изготовляемого диода. На фиг. 3 показаны три усовершенствованных мощных кремниевых диода. Сила постоянного тока этих элементов, применяемых в качестве выпрямителей, достигает 100 *а*. Максимальное обратное напряжение достигает более 200 *в*. Вольт-амперные характеристики типичных элементов трех усовершенствованных моделей показаны на фиг. 4 в логарифмическом масштабе. Эти данные получены при комнатной температуре.

Одно из преимуществ, которое достигается применением кремния при изготовлении приборов вместо некоторых других полупроводников, заключается в том, что кремниевые элементы могут работать при температурах до 200°. Это преимущество иллюстрируется фиг. 5, где характеристика кремниевого усовершенствованного элемента



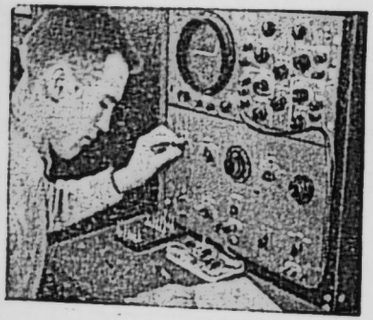
Ф и г. 4. Типичные вольт-амперные характеристики усовершенствованных выпрямителей.
1 — малая модель; *2* — средняя модель; *3* — большая модель.



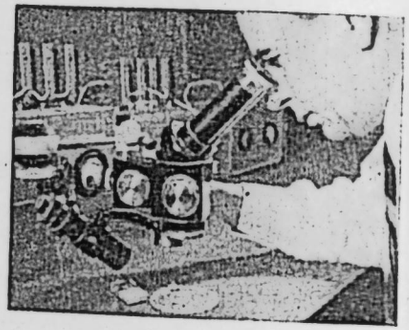
Ф и г 5. Сравнение характеристик кремниевого, германиевого и селенового выпрямителей, работающих при 25° (сплошные линии) и при 125° (пунктирные линии).
○ кремний; △ германий; □ селен.

сравнивается с характеристикой стандартного германиевого элемента и селенового выпрямителя из шести элементов при силе тока 100 *ма*. На фиг. 5 приводятся прямые и обратные характеристики

при 25°, указанные сплошными линиями, и подобные же кривые, полученные при 125°, обозначенные пунктирными линиями. Прямая характеристика наилучшая у германиевого прибора при всех температурах, а обратные токи меньше всего у кремниевого выпрямителя. Селеновый выпрямитель занимает третье место в порядке ухудшения характеристик в прямом направлении. Однако если прибор должен работать при 125°, то только кремниевый выпрямитель будет иметь удовлетворительные показатели и в прямом и в обратном направлениях.



Фиг. 6. Испытание кремниевых выпрямителей. На осциллографе видна типичная характеристика.



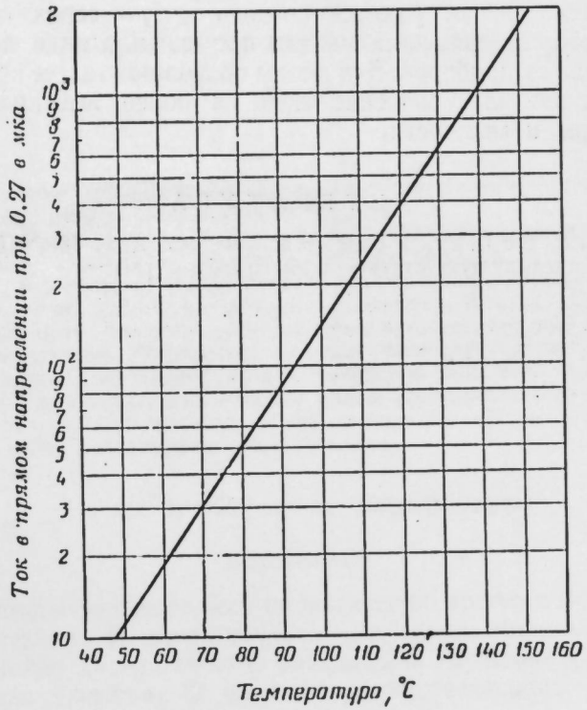
Фиг. 7. Исследование кремниевых пластин, предназначенных для изготовления выпрямителей.

Найдено, что мощные кремниевые диоды рассеивают около 1 *вт* на 1 *а* выпрямленного тока. Оболочка элементов, показанных на фиг. 3 (слева направо), может рассеивать лишь 0,5, 1 и 3 *вт* мощности соответственно. Чтобы эти диоды могли работать при максимально возможной силе тока, необходимо снабдить их охлаждающей системой какого-нибудь типа. Наипростейшей системой является пластинка, охлаждающая за счет конвекции и выполняющая таким образом роль радиатора. Было установлено, что медный пластинчатый радиатор может рассеивать 1,39 *мвт/см²град*. Интенсивность охлаждения определяется разницей между средней температурой пластинчатого радиатора и окружающей температурой над эффективной работающей площадью радиатора. Например, медный радиатор с площадью 20,16 *см²*, смонтированный так, что обе поверхности эффективно охлаждают, рассеивает 10 *вт*, препятствуя превышению температуры радиатора выше 50° по сравнению с температурой окружающей среды.

Возможно, что большинство этих мощных диодов будет использоваться не только в мощных выпрямителях. Применение этих элементов в качестве эталонных напряжений, ограничителей импульсов и модуляторов основано на резком подъеме прямой характеристики

диода, которая имеет резкий изгиб при напряжении около 0,6 *в* во всех приборах.

Такие мощные диоды могут быть также использованы в качестве контрольных элементов во многих вариантах. В одном случае, например, используется то обстоятельство, что сопротивление этих



Фиг. 8. Полулогарифмический график тока в прямом направлении в зависимости от температуры при фиксированном напряжении.

приборов при малых сигналах переменного тока сильно изменяется в зависимости от прямого постоянного тока, протекающего через диод. Используя прямой ток при постоянном небольшом прямом напряжении в качестве контрольного сигнала, можно осуществить чувствительный температурный контроль. Из фиг. 8, на которой приведен график силы тока в прямом направлении при напряжении 0,27 *в* в зависимости от температуры, видно, что изменению температуры на 2° соответствует изменение силы тока на 10%.

Кроме упомянутых случаев применений, эти элементы могут быть использованы во всех многочисленных стандартных диодах на низких и несущих частотах. Можно также изготовить диоды этого

типа, пригодные для использования в высокочастотных переключателях. Имеющиеся в настоящее время элементы могут работать при частоте переключений 1 *Мгц*. Полагают, что дальнейшее усовершенствование этих элементов позволит увеличить максимальную рабочую частоту в 10 раз.

Таким образом, используя методику, разработанную для солнечной батареи «Белл», удалось создать целую серию кремниевых диодов, которые положили начало применению ряда новых полупроводниковых приборов. Эти диоды позволяют также использовать существующие электрические цепи в более жестких условиях температуры и мощности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chapin, Fuller, Pearson, *Bell Lab. Rec.*, 33, № 7, 241 (1955). (См. предыдущую статью данного сборника.)

II. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО КРЕМНИЯ

О ПОЛУЧЕНИИ ЧИСТОГО КРЕМНИЯ [1]

Оно, Мачушима

Описываются исследования по получению чистого кремния путем восстановления цинком тетрахлорида кремния.

Работа состоит из трех частей. В части I приводятся основные исследования, имеющие своей целью получение чистого кремния, в которых устанавливается, что реакция между тетрахлоридом кремния и цинком в парообразном состоянии происходит довольно энергично. В части II описывается полупромышленный способ получения чистого кремния, который применяется в нашей лаборатории. Приводятся последовательность процессов, оборудование и результаты эксперимента для выяснения принципиальной возможности модифицирования этого метода с целью промышленного применения.

Затем в части III приводится термодинамический анализ поведения примесей во время металлургического процесса.

Часть I. Основные эксперименты

ВВЕДЕНИЕ

Большинство исследований по получению кремния можно свести к трем методам: 1) восстановление двуокиси кремния металлом или углеродом; 2) термическое разложение галоидного соединения или гидрида кремния; 3) восстановление галоидного соединения кремния металлом, в частности щелочным.

Основные реакции этих методов даны в табл. 1.

Рассмотрим эти реакции. Для получения чистого кремния первый метод не пригоден вследствие того, что при высокой температуре возникают некоторые трудности. Реакция не проходит в одном направлении, и полученный кремний загрязняется из-за образования силицида или карбида. Во втором методе термическое разложение хлористого кремния, которое было изучено Дуэном [1], Трустом и Хаутефойллером [2], не оправдывается на практике. С другой стороны, термическое разложение галогенидов кремния, которое было изучено для равновесной системы Вартенбергом [3], происходит почти полностью при низкой температуре. Полученный таким путем кремний имеет высокую чистоту, но приготовление

[1] Ono K., Matsushima T., *Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ.*, (A), (6) 5, 477—496 (1954).

типа, пригодные для использования в высокочастотных переключателях. Имеющиеся в настоящее время элементы могут работать при частоте переключений 1 *Мгц*. Полагают, что дальнейшее усовершенствование этих элементов позволит увеличить максимальную рабочую частоту в 10 раз.

Таким образом, используя методику, разработанную для солнечной батареи «Белл», удалось создать целую серию кремниевых диодов, которые положили начало применению ряда новых полупроводниковых приборов. Эти диоды позволяют также использовать существующие электрические цепи в более жестких условиях температуры и мощности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chapin, Fuller, Pearson, *Bell Lab. Rec.*, 33, № 7, 241 (1955). (См. предыдущую статью данного сборника.)

II. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО КРЕМНИЯ

О ПОЛУЧЕНИИ ЧИСТОГО КРЕМНИЯ [1]

Оно, Мачушима

Описываются исследования по получению чистого кремния путем восстановления цинком тетрахлорида кремния.

Работа состоит из трех частей. В части I приводятся основные исследования, имеющие своей целью получение чистого кремния, в которых устанавливается, что реакция между тетрахлоридом кремния и цинком в парообразном состоянии происходит довольно энергично. В части II описывается полупромышленный способ получения чистого кремния, который применяется в нашей лаборатории. Приводятся последовательность процессов, оборудование и результаты эксперимента для выяснения принципиальной возможности модифицирования этого метода с целью промышленного применения.

Затем в части III приводится термодинамический анализ поведения примесей во время металлургического процесса.

Часть I. Основные эксперименты

ВВЕДЕНИЕ

Большинство исследований по получению кремния можно свести к трем методам: 1) восстановление двуокиси кремния металлом или углеродом; 2) термическое разложение галоидного соединения или гидрида кремния; 3) восстановление галоидного соединения кремния металлом, в частности щелочным.

Основные реакции этих методов даны в табл. 1.

Рассмотрим эти реакции. Для получения чистого кремния первый метод не пригоден вследствие того, что при высокой температуре возникают некоторые трудности. Реакция не проходит в одном направлении, и полученный кремний загрязняется из-за образования силицида или карбида. Во втором методе термическое разложение хлористого кремния, которое было изучено Дуэном [1], Трустом и Хаутефойллером [2], не оправдывается на практике. С другой стороны, термическое разложение галогенидов кремния, которое было изучено для равновесной системы Вартенбергом [3], происходит почти полностью при низкой температуре. Полученный таким путем кремний имеет высокую чистоту, но приготовление

[1] Ono K., Matsushima T., *Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ.*, (A), (6) 5, 477—496 (1954).

галоидного соединения кремния и его термическое разложение трудны для промышленного применения.

Далее следует рассмотреть получение кремния по третьему методу. Осуществляемые в этом методе реакции, данные в табл. 1,

Таблица 1

Общие методы получения кремния

Метод	Реакция
Первый	$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$ $SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$ $SiO_2 + \frac{4}{3}Al = Si + \frac{2}{3}Al_2O_3$
Второй	$2Si_2Cl_6 = Si + 3SiCl_4$ $SiH_4 = Si + 2H_2$
Третий	$SiF_4 + 4Na\,(K) = Si + 4NaF\,(KF)$ $SiF_4 + 2Mg = Si + 2MgF_2$ $SiCl_4 + 4Na(K) = Si + 4NaCl\,(KCl)$ $SiCl_4 + 2Zn = Si + 2ZnCl_2$ $K_2SiF_6 + 4Na = Si + 2KF + 4NaF$ $K_2SiF_6 + 4K = Si + 6KF$

приводят к тому, что кремний загрязняется промежуточными соединениями K_2SiF_6, Na_2SiF_6 или Mg_2Si и т. д. Чтобы избежать это нежелательное явление, необходимо, чтобы восстановитель обеспечивал протекание реакции от реагирующих веществ до конечных продуктов без образования какого-либо соединения с кремнием.

Например, Раутер [4] сообщил, что им получен кремний при реакции между тетрахлоридом кремния и порошкообразным цинком при температуре 280—290° в течение 64—74 час. в запаянной трубке.

Таблица 2

Растворимость кремния в жидком цинке

Температура, °С . . .	600	650	800	850
Растворимость, % . .	0,06	0,50	0,92	1,62

С другой стороны, известно [5], что растворимость кремния в жидком цинке при высокой температуре мала. Результаты приведены в табл. 2. Кремний с цинком силицида также не образует,

Недавно Лайон и др. [6] описали получение чистого кремния по указанной выше реакции в газообразном состоянии.

Исходя из этого, авторы провели обстоятельные эксперименты по получению чистого кремния. Между тетрахлоридом кремния и цинком имеют место следующие реакции:

$$\frac{1}{2}SiCl_{4\,газ} + Zn_{ж.} = \frac{1}{2}Si_{тв.} + ZnCl_{2\,ж.} \text{ (при 692,7—1029° К)},$$

$$\frac{1}{2}SiCl_{4\,газ} + Zn_{ж.} \rightleftarrows \frac{1}{2}Si_{тв.} + ZnCl_{2\,газ} \text{ (при 1029—1180° К)},$$

$$\frac{1}{2}SiCl_{4\,газ} + Zn_{газ} = \frac{1}{2}Si_{тв.} + ZnCl_{2\,газ} \text{ (при 1180—1683° К)},$$

причем описанные реакции проходят избирательно в ограниченном интервале температур. Затем дается сравнение реакций с этой точки зрения. Для работы применялся вертикальный сосуд, в который был помещен кварцевый тигель для жидкого цинка. Для осуществления последней реакции применялось барботирование. В следующем разделе описываются детали эксперимента и приводятся результаты.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ

Известны два практических метода получения тетрахлорида кремния.

1) Реакция между SiO_2, смешанного с С, и Cl_2

$$\frac{1}{2}SiO_2 + C + Cl_2 = \frac{1}{2}SiCl_4 + CO.$$

2) Реакция между Si и Cl_2

$$\frac{1}{2}Si_{тв.} + Cl_{2\,газ} = \frac{1}{2}SiCl_{4\,ж.} \text{ (при 239,1—330,2° К)},$$

$$\frac{1}{2}Si_{тв.} + Cl_{2\,газ} = \frac{1}{2}SiCl_{4\,газ} \text{ (при 330,2—1683° К)}.$$

Согласно экспериментальным данным Грунера и Элёда [7], следует учесть поведение модификаций и разновидностей кварца в реагирующей системе SiO_2, С и Cl_2. Они пришли к заключению, что температура, при которой $SiCl_4$ образуется из аморфного SiO_2, равна 740°, из тридимита 1060°, из кристобалита 1060° и из кварца 1220°. Для различных модификаций SiO_2 температура реакции колебалась от 800 до 1100° в зависимости от степени старения.

Реакция кремния с хлором имеет место при более низкой температуре. Феррокремний (содержащий 90—98% кремния),

примененный в качестве исходного материала для получения тетрахлорида кремния, начинает реагировать с хлором при 200°. В то же самое время хлорируются примеси, имеющиеся в ферросилиции, такие, как Fe, Al, Mg, Ca и т. д. Они легко отделяются дистилляцией благодаря тому, что имеют значительно более низкое давление паров вблизи точки кипения тетрахлорида кремния. Их поведение подробно описывается в части III. Оно связывается с термодинамическим анализом очистки тетрахлорида кремния.

Аппаратура для получения тетрахлорида кремния приведена в ранее опубликованной работе Хори [8], который является сотрудником нашей лаборатории. Процесс протекает следующим образом.

Газообразный хлор из баллона подводится к вводу в реакционную трубу. Скорость тока газа измеряется реометром. На выходном конце реакционной трубы закрепляется головка со скребком. Скребок применяется для удаления сконденсированных хлоридов вблизи трубы, ведущей к конденсатору тетрахлорида кремния. Выходное отверстие конденсатора соединяется с трубкой, наполненной хлористым кальцием, для предупреждения гидролиза $SiCl_4$ влагой воздуха.

Химический состав использованного феррокремния приведен в табл. 3. Порошкообразный феррокремний помещается в нагреваемой зоне горизонтальной реакционной трубы. Температура реакции поддерживается около 450—500°. Феррокремний добавляется по мере его расходования.

Таблица 3

Результаты по получению тетрахлорида кремния[1])

Температура реакции, °С	Количество использованного хлора, *кг*	Выход $SiCl_4$[2]), *кг*	Количество прореагировавшего Cl_2, %
500	11,0	11,3	85,8
500	10,0	10,0	83,5
500	10,0	9,3	77,6

[1]) Химический состав исходного материала: 92,8% Si; 4,22% Fe; 1,55% Al; 1,17% Ca.

[2]) Исходный материал добавляется периодически при непрерывном процессе.

Результаты, полученные в течение длительной работы по получению сырого тетрахлорида кремния, даны в табл. 3.

РЕАКЦИЯ МЕЖДУ $SiCl_{4газ}$ И $Zn_ж$.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Как уже упоминалось выше, были проведены эксперименты по получению чистого кремния по реакции между газообразным $SiCl_4$ и расплавленным цинком. Вычисленное термодинамическим путем стандартное изменение свободной энергии этой реакции показывает, что реакция должна протекать в сторону получения кремния и хлористого цинка. Последний продукт присутствует в виде расплава в интервале температур 692,7 — 1029° К и переходит в пар выше 1029° К.

Вычисленное соотношение между стандартным изменением свободной энергии при реакции и температурой приведено в табл. 4 для пояснения сделанного выше вывода.

Таблица 4

Стандартное изменение свободной энергии при реакции между $SiCl_{4газ}$ и $Zn_ж$.

Абсолютная температура, °К	873	973	1073	1173
$-\Delta F°$, *кал*	12 473	11 790	12 461	14 862

Эксперименты проводились двумя методами, описанными ниже.

1. Реакция осуществлялась в герметически замкнутой аппаратуре при небольшом давлении водорода для предотвращения окисления кремния. Этот процесс является модификацией метода Кролля для получения титана.

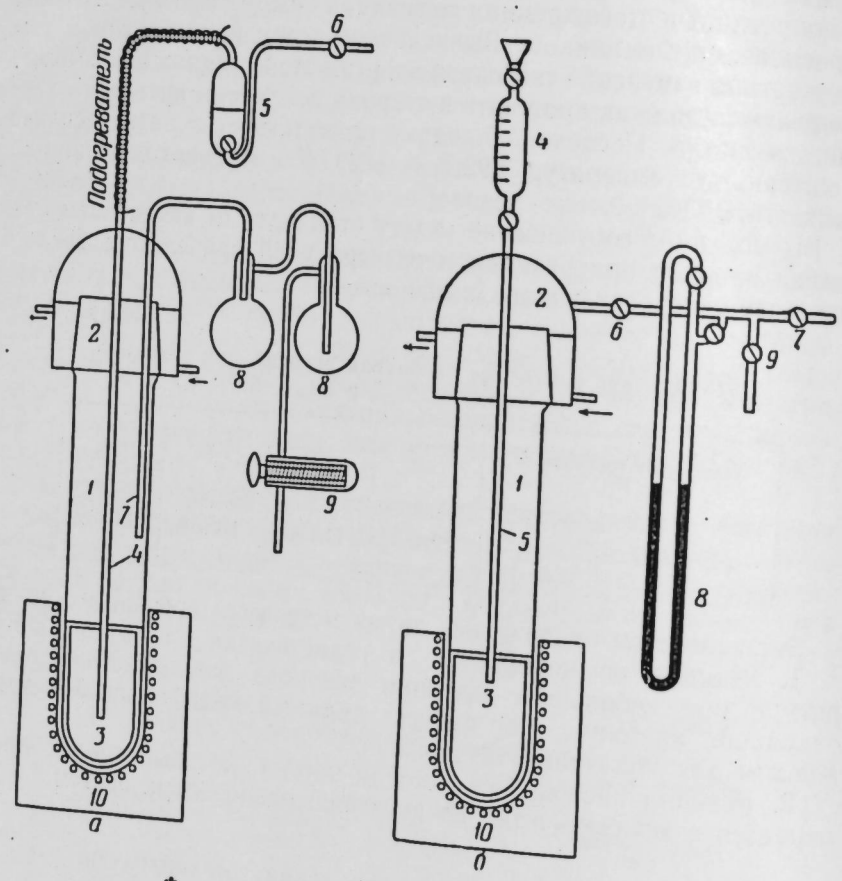
2. Реакция проводилась методом потока, который обычно применяется в экспериментах по изучению равновесных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ В ГЕРМЕТИЧЕСКИ ЗАМКНУТОЙ АППАРАТУРЕ

На фиг 1, *б* показана конструкция аппарата. Вертикальная кварцевая труба *1* с внешним диаметром 65 *мм* и высотой 310 *мм* имеет водоохлаждаемую муфту *2*. На дне трубы помещается кварцевый тигель *3* для жидкого цинка с внутренним диаметром 45 *мм* и высотой 80 *мм*; тигель закрывается кварцевой пластинкой. Через центральное отверстие в пластинке в тигель вводилась кварцевая трубка *5* диаметром 5 *мм* для подвода тетрахлорида кремния из сосуда *4*. Аппаратура соединялась с вакуумным насосом с помощью кранов *6* и *7* и с сосудом для очистки водорода с помощью крана *9*.

Для наблюдения за скоростью реакции по изменению внутреннего давления применялся манометр *8*, расположенный возле реакционного сосуда.

Реакционная труба нагревалась нихромовой печью *10*, температура которой измерялась калиброванной Pt — Pt-Rh-термопарой. Для реакции был использован электролитический цинк (99,99% Zn).

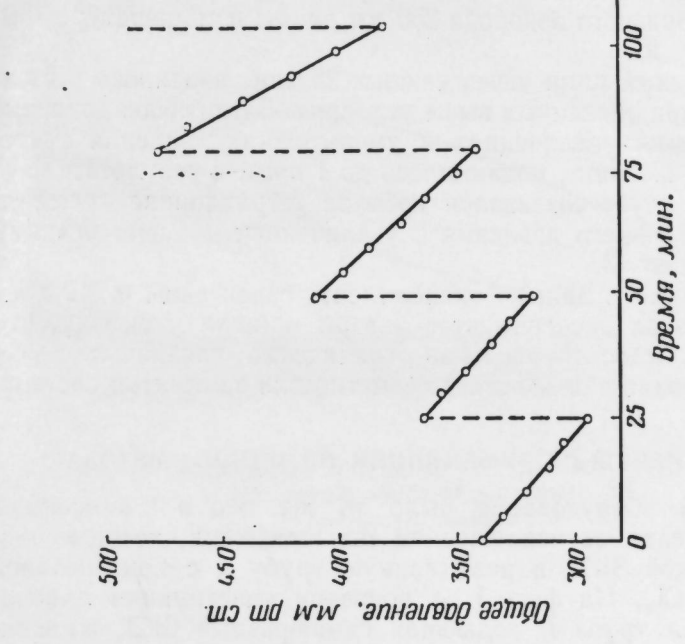


Ф и г. 1. Экспериментальная аппаратура.
а — поточный метод; *б* — закрытый метод.

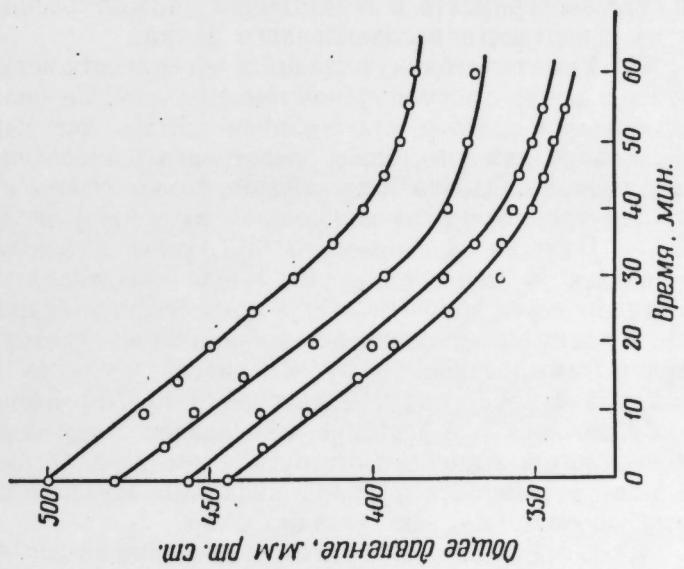
Сначала эксперимент проводился в вакууме, но был неудачен вследствие значительного испарения и конденсации цинка в результате неравномерного распределения температуры между дном и верхней частью печи. В процессе работы температура тигля была 600—650°.

В дальнейшем аппаратура наполнялась газообразным водородом под давлением 250 *мм* рт. ст. для избежания испарения цинка.

Попадающий в тигель жидкий $SiCl_4$ испарялся. При реакции между $SiCl_4$ и Zn наблюдалось резкое увеличение, а затем уменьшение давления. Ход реакции, характеризуемый изменением



Ф и г. 3. Возрастание давления в закрытой реакционной трубе при введении $SiCl_4$.
Температура в реакторе 750°; парциальное давление газообразного водорода 250 *мм* рт. ст.; введение $SiCl_4$ — 0,5 *см*³ через каждые 25 мин.



Ф и г. 2. Ход реакции по результатам измерения давления в закрытой реакционной трубе.
Температура в реакторе 750°; парциальное давление газообразного водорода 250 *мм* рт. ст.

давления в зависимости от времени реакции, при парциальном давлении газообразного водорода 250 *мм* рт. ст. и температуре 750° показан на фиг. 2.

В расплавленный цинк через каждые 25 мин. вводилось 0,5 *см*³ жидкого $SiCl_4$ при описанных выше условиях. Затем общее давление при чередующихся увеличениях и уменьшениях давления постепенно, за 200—250 мин., поднималось до 1 *атм*, в результате чего в реакционной трубе создавался избыток тетрахлорида кремния. Изменение внутреннего давления с увеличением времени реакции ясно видно на фиг. 3.

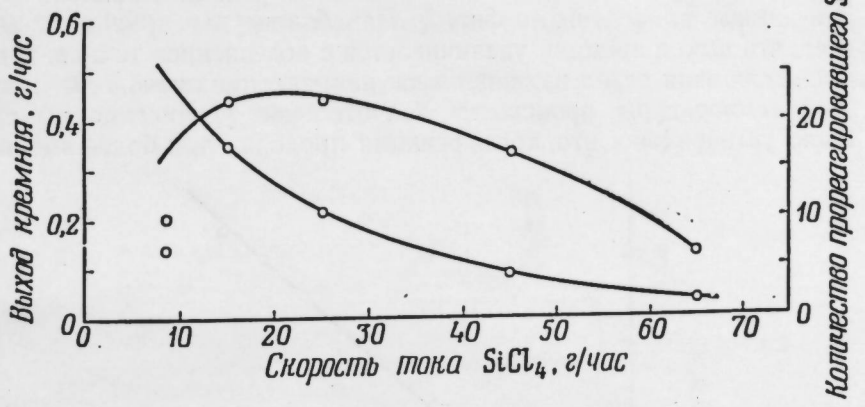
Выход кремния в данном эксперименте равен лишь 0,242 *г/час*. На основании этих экспериментов авторы пришли к выводу, что выход кремния недостаточен из-за ограничений, связанных с увеличением внутреннего давления в герметически замкнутой системе.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОТОЧНОГО МЕТОДА

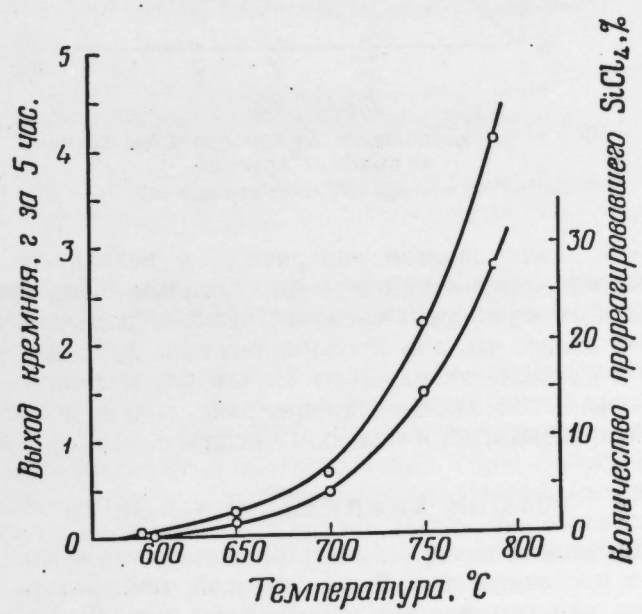
В основном оборудование было то же, что и в описанном выше эксперименте, за исключением тех изменений, которые связаны с подводкой $SiCl_4$ в реакционную трубу и с конденсацией избыточного $SiCl_4$. На фиг. 1, *а* показана конструкция аппарата. Центральная труба *4*, подающая газообразный $SiCl_4$ из испарителя *5*, опускается в расплав цинка для улучшения реакции, в то время как при эксперименте в герметичной аппаратуре она доходит только до поверхности расплавленного цинка.

Испаритель $SiCl_4$ *5* имел постоянную площадь поверхности испарения и находился в ванне с регулируемой температурой. Сначала применялся газообразный водород для создания потока, который увлекал бы $SiCl_4$, а также для того, чтобы предотвратить окисление цинка и продуктов реакции. Однако было найдено, что это совсем не обязательно, если внутренняя часть реакционного сосуда заполнена газообразным $SiCl_4$. Избыток газообразного $SiCl_4$ через выходное отверстие возвращался в конденсатор *8*. Конец конденсатора соединялся с воздухом через трубу с $CaCl_2$ *9* во избежание гидролиза $SiCl_4$ влагой. К концу эксперимента при выбранной температуре и скорости течения газообразного $SiCl_4$ испаритель удалялся и присоединялась труба с $CaCl_2$ при температуре печи 70°. Затем остаточный газообразный $SiCl_4$ в реакторе откачивался с помощью аспиратора, соединенного с выходным отверстием реактора. Оставшийся в тигле цинк растворялся соляной кислотой. Извлечение кремния из тигля проводилось, как указано ниже.

Зависимость выхода кремния от расхода $SiCl_4$ показана на фиг. 4. Результаты при температуре 750° показывают, что при расходе $SiCl_4$, соответствующего скоростям потока в пределах от 15 до 25 *г/час*, имеет место более высокий выход кремния. С другой стороны, была определена зависимость между выходом кремния и

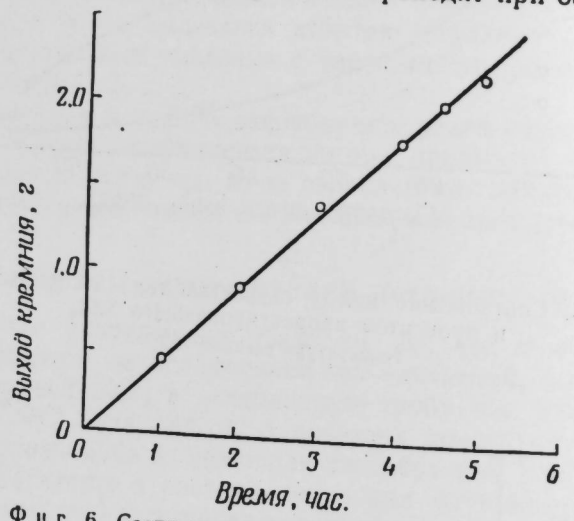


Ф и г. 4. Соотношение между скоростью тока $SiCl_4$, выходом Si и процентом прореагировавшего $SiCl_4$.
Температура реакции 750°.



Ф и г. 5. Влияние температуры реакции на выход Si и процент прореагировавшего $SiCl_4$.
Скорость тока $SiCl_4$ 18 *г/час*; продолжительность реакции 5 час.

температурой реакции при постоянной скорости потока $SiCl_4$, равной 18 *г/час*, и постоянной длительности реакции, равной 5 час. Эти данные приведены на фиг. 5. Параболическая кривая показывает, что выход кремния увеличивается с повышением температуры, причем кривая резко изменяет свое направление около 750°. Выше этой температуры происходит значительное увеличение выхода. Было установлено, что, когда реакция проходит при более высокой



Ф и г. 6. Соотношение между временем реакции и выходом кремния.
Температура реакции 750°; скорость тока $SiCl_4$ 18 *г/час*

температуре, цинк заметно испаряется, в результате чего идет реакция между парами цинка и газообразным $SiCl_4$. Зависимость между выходом кремния и временем реакции показана на фиг. 6, из которой видно, что они пропорциональны друг другу.

Описанный выше эксперимент можно рассматривать как один из возможных методов получения кремния, но он не может быть применен для производства в большом масштабе.

РЕАКЦИЯ МЕЖДУ $SiCl_4$ И ПАРАМИ Zn

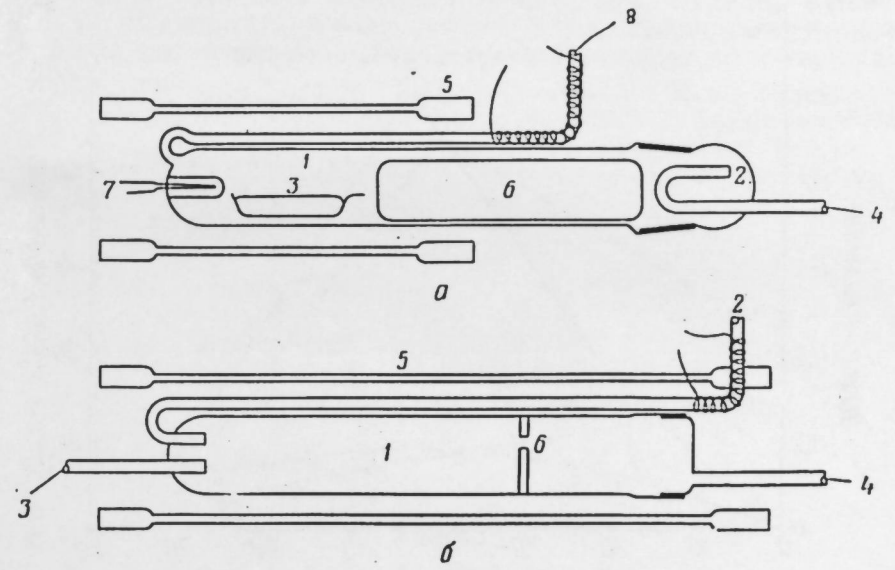
Из приведенных выше результатов был сделан вывод, что реакция может протекать при более высокой температуре и что она может быть использована для производства чистого кремния в большом масштабе.

При температуре выше точки кипения цинка газообразный $SiCl_4$ восстанавливается парами цинка по реакции

$$\frac{1}{2}\,SiCl_{4\,газ} + Zn_{газ} = \frac{1}{2}\,Si_{тв.} + ZnCl_{2\,газ}.$$

Изменение стандартной свободной энергии указанной выше реакции равно $\Delta F^0_{1223°к} = -15\,362$ *кал* и $\Delta F^0_{1273°к} = -15\,394$ *кал*, откуда видно, что реакция протекает в направлении получения кремния.

До проведения этого эксперимента выход кремния при 950° был сравнен с выходом при 800°, несмотря на то, что при последней



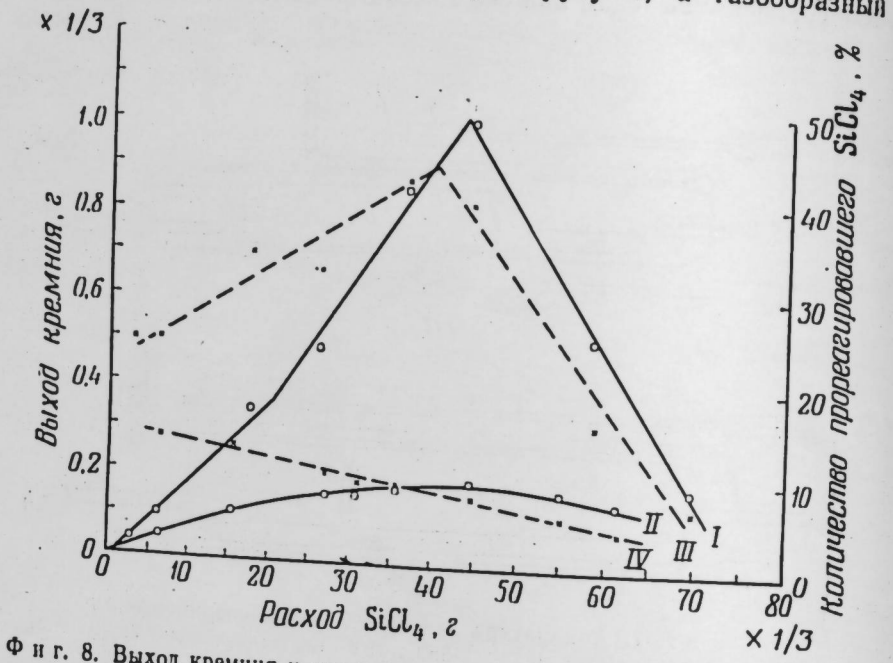
Ф и г. 7. Аппаратура для проведения экспериментов.
а—для реакций $Zn_ж$—$SiCl_{4газ}$ и $Zn_{газ}$—$SiCl_{4газ}$; *б*—для реакции между $Zn_{газ}$ и $SiCl_{4газ}$.

температуре реакция проходит в значительной мере с цинком в жидком состоянии. Это сравнение было проведено на аппаратуре, показанной на фиг. 7, *а*.

Лодочка *3* с навеской чистого цинка в 10 *г* помещалась внутри кварцевой трубы *1*. Как только воздух в реакционной трубе вытеснялся газообразным $SiCl_4$ при 300°, температура быстро поднималась до заданного значения и из испарителя через подогреватель *8* вводился газообразный $SiCl_4$. После реакции длительностью 20 мин. реакционная труба быстро охлаждалась. В этом процессе выход кремния определялся по количеству образовавшегося хлористого цинка, так как вследствие короткой реакции было трудно собрать весь полученный кремний. $ZnCl_2$ выщелачивался промывкой аппаратуры водой. При данной температуре реакции имеет место значительный выход кремния; однако при выбранной температуре в этой аппаратуре происходят обе реакции, одна из которых идет за счет восстановления $SiCl_4$ парами цинка, а другая протекает на поверхности жидкого цинка. Поэтому полученный результат

не может правильно отображать реакцию между газообразным $SiCl_4$ и парами цинка.

В дальнейших экспериментах была использована установка, показанная на фиг 7, *б*. Она состоит из трех частей: реактора *1*, испарителя цинка *2* и коллектора *3*. $SiCl_4$ вводился в реактор через предварительно подогреваемую трубу *4*, а газообразный



Ф и г. 8. Выход кремния и процент прореагировавшего $SiCl_4$ в зависимости от расхода $SiCl_4$.

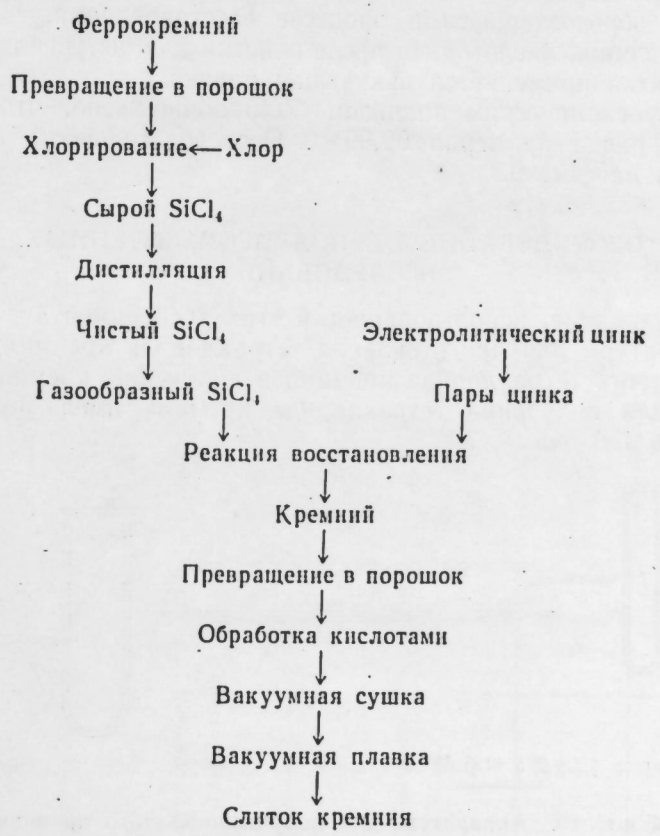
Время реакции — 20 мин., I, II — выход кремния при 950 и 800°; III, IV — количество прореагировавшего $SiCl_4$ при 950 и 800°.

$ZnCl_2$ отводился в коллектор. Применялась та же методика эксперимента, которая будет детально описана в части II при рассмотрении получения кремния в полупромышленном масштабе. Пояснения, касающиеся аппаратуры, в этом разделе опускаются. При 950° выход иглообразных кристаллов кремния составлял около 12 *г* за операцию длительностью 4—5 час. при скорости тока $SiCl_4$ в реакторе от 20 до 60 *г/час*. Во время этой операции 100 *г* цинка полностью испарялись из кипятильника, если для реакции с цинком применялось эквивалентное и избыточное количество $SiCl_4$. Эта методика эксперимента далека от условий равновесной системы, обсуждаемой в части III; однако из этих данных следует практически важный вывод, что реакция все же протекает в заметной степени, если тетрахлорид кремния и цинк находятся в газообразном состоянии.

Часть II. Полупромышленное исследование

ВВЕДЕНИЕ

В этой части описывается полупромышленный метод получения кремния, применяемый в нашей лаборатории. Процесс, основанный на восстановлении газообразного тетрахлорида кремния парами цинка, был усовершенствован в результате наших обстоятельных



Ф и г. 9. Последовательность операций при получении чистого кремния.

исследований, которые привели к полупромышленному методу, описанному ниже. В этой части описываются процесс и оборудование.

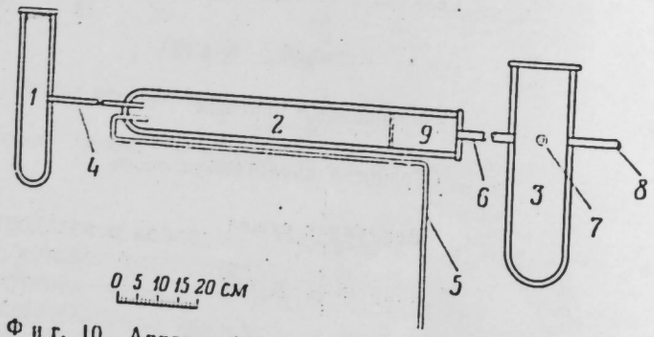
Процесс состоит из следующих стадий: 1) феррокремний превращается в порошок и хранится в сухом состоянии; 2) порошкообразный феррокремний хлорируется для получения тетрахлорида

кремния; хлор проходит через порошкообразный феррокремний примерно при 450—500°, и образующийся хлорид собирается в конденсаторе; 3) сырой тетрахлорид кремния очищается дистилляцией в сухой атмосфере для предотвращения гидролиза хлорида: при первой дистилляции удаляются примеси, подвергнутые хлорированию, а при повторной дистилляции полностью улетает хлор; 4) тетрахлорид кремния восстанавливается парами цинка в цилиндрическом реакторе, нагретом до 950—1000°, с помощью барботирования; 5) загрязнения игольчатых кристаллов кремния цинком и хлором, образовавшиеся в процессе восстановления, выщелачиваются соляной кислотой; 6) после очистки для получения кремниевого слитка применяется вакуумная плавка.

Спектроскопическим анализом было обнаружено, что чистота кремния равна примерно 99,99%. Последовательность операций показана на фиг. 9.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Оборудование, использованное в этих экспериментах, состояло из аппаратуры для приготовления тетрахлорида кремния, дистилляции сырого тетрахлорида кремния и получения кремния. Аппаратура для получения тетрахлорида кремния имела производительность 150 *г/час*.



Фиг. 10. Аппаратура для получения чистого кремния. *1* — испаритель цинка; *2* — реактор; *3* — коллектор; *4* — труба, подающая $Zn_{газ}$; *5* — подогреваемая труба для подачи $SiCl_4$; *6* — соединительная труба; *7* — к конденсатору $SiCl_4$; *8* — окно для чистки; *9* — экран.

На фиг. 10 показана аппаратура, использованная для получения кремния, в которой все части были выполнены из кварца. Аппарат для испарения цинка *1* соединяется с помощью подводящей трубы *4* с реактором *2*. Подогреваемая труба *5* для подачи $SiCl_4$ из испарителя вводится в реактор и идет параллельно трубе *4*, подающей $Zn_{газ}$.

Коллектор *3* применялся для конденсации хлористого цинка и избытка цинка. Уплотнение соединений всех частей было выполнено из лучших сортов асбеста.

Для нагрева всех частей были разработаны и сконструированы печи различных конструкций. Конструкции печей показаны на фиг. 11. Необходима точная регулировка печи *А* (для испарителя цинка) для контроля испарения цинка, которое с изменением температуры нагрева сильно влияет на скорость течения паров цинка. Весь реактор находится при температуре реакции внутри печи *Б*. В печи *В* коллектора поддерживалась температура более высокая, чем точка плавления конденсатов. С другой стороны, требовался быстрый нагрев и быстрое охлаждение всех печей и было желательно, чтобы потери тепла излучением при этой операции были малыми (в пределах теплоемкости продуктов в реакторе).

После соединения и уплотнения всех частей аппаратуры температура постепенно повышалась. Все печи регулировались независимо. Расход электроэнергии и интервалы температур приведены в табл. 5.

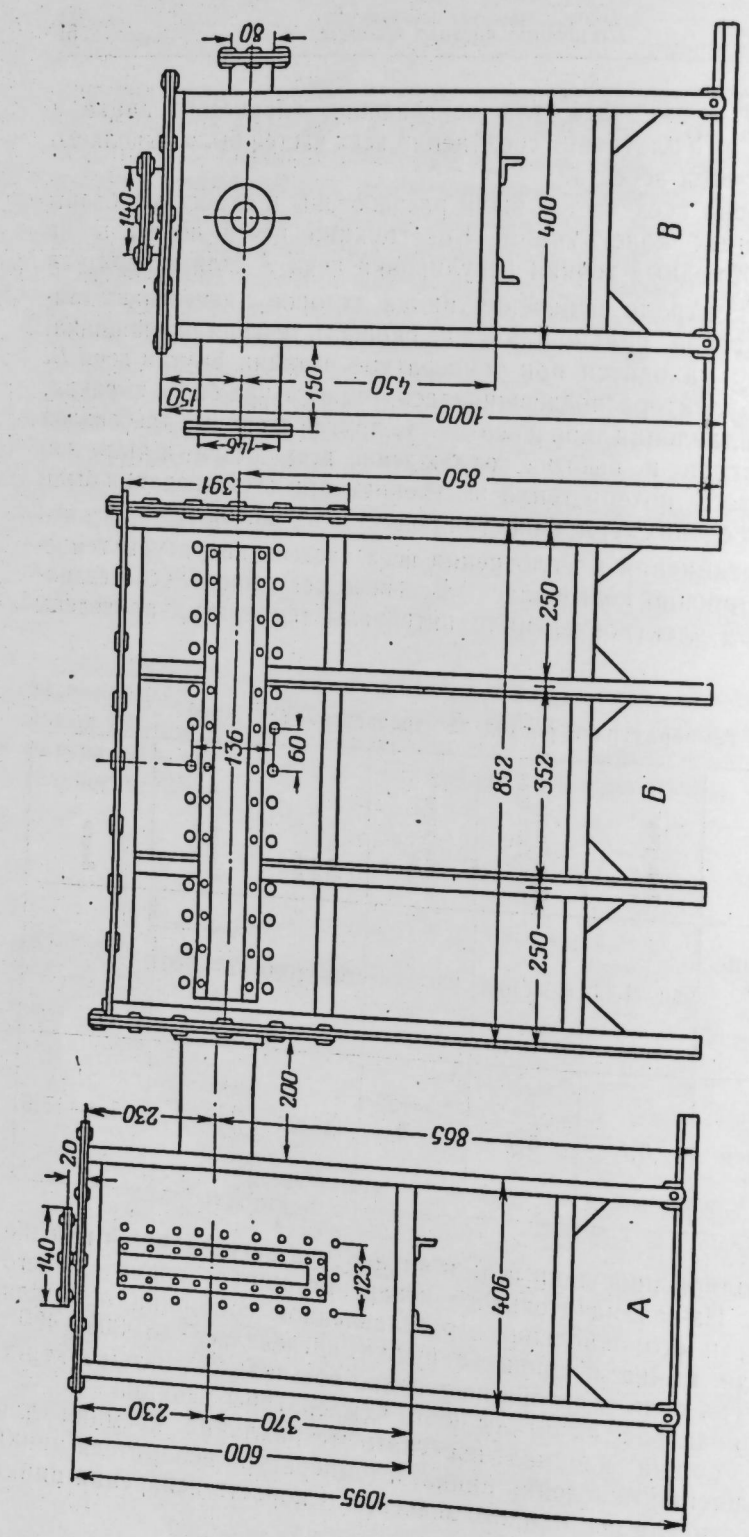
Таблица 5

Температура и расход электроэнергии для печей

	Печь реактора	Печь испарителя цинка	Печь коллектора	Нагрев трубы, подающей Zn	Нагрев выходной трубы	Всего
Обычно применяемый интервал температур, °С	950—1000	950—1000	420—450	950—1000	420—600	
Расход электроэнергии, *квт*	6,5	5,7	1—2	1—2	1,2—1,4	15,4—17,6

Для полной просушки печь и аппаратура нагревались в течение 2—5 час. Из-за значительного испарения цинка, происходящего при 900°, и его окисления в расплавленном состоянии печь для испарителя цинка в процессе сушки нагревалась до 300—400°. Температура печи реактора постепенно повышалась. Затем в конце этого периода она достигала почти температуры реакции.

После сушки начинал поступать тетрахлорид кремния для предотвращения окисления цинка, и температура испарителя цинка быстро достигала постоянного значения. Скорость испарения цинка



Фиг. 11. Конструкция печей.

А — печь испарителя Zn; *Б* — печь реактора; *В* — печь коллектора.

изменялась путем регулирования температуры. Необходимо, чтобы температура измерялась в фиксированной точке печи.

Когда начиналось нормальное испарение цинка, устанавливалась определенная скорость тока $SiCl_4$; он вводился из испарителя через подогреватель, который имел предохранительный клапан, на случай избыточного давления в реакторе.

Избыточный цинк и $ZnCl_2$ через выходную трубу переходили в коллектор и там конденсировались. Избыток газообразного тетрахлорида кремния через коллектор в виде жидкости возвращался обратно в конденсатор. После завершения реакции печи охлаждались. Газообразный тетрахлорид кремния вводился до тех пор, пока печи не охлаждались до 650°; эта температура определялась по прекращению реакции между тетрахлоридом кремния и расплавом цинка.

При этой температуре все продукты реакции сливались, и в реактор через подогреваемую трубу, подводящую тетрахлорид кремния, пропускался азот. Когда температура достигала 100°, реактор отсоединялся. Экран, который помещался на расстоянии примерно 15 *см* от выходного конца реактора, удалялся и извлекались иглообразные кристаллы кремния.

Продукт раздроблялся, и загрязнения цинка выщелачивались в течение ночи в концентрированной азотной кислоте. После выщелачивания он промывался дважды дистиллированной водой и сушился в воздушной печи. В последней стадии кислотной обработки порошок кремния для удаления кварца обрабатывался смесью серной и плавиковой кислот в платиновой чашке. Кварц может появиться в результате гидролиза тетрахлорида кремния. После этой обработки кремний отфильтровывался, промывался и сушился

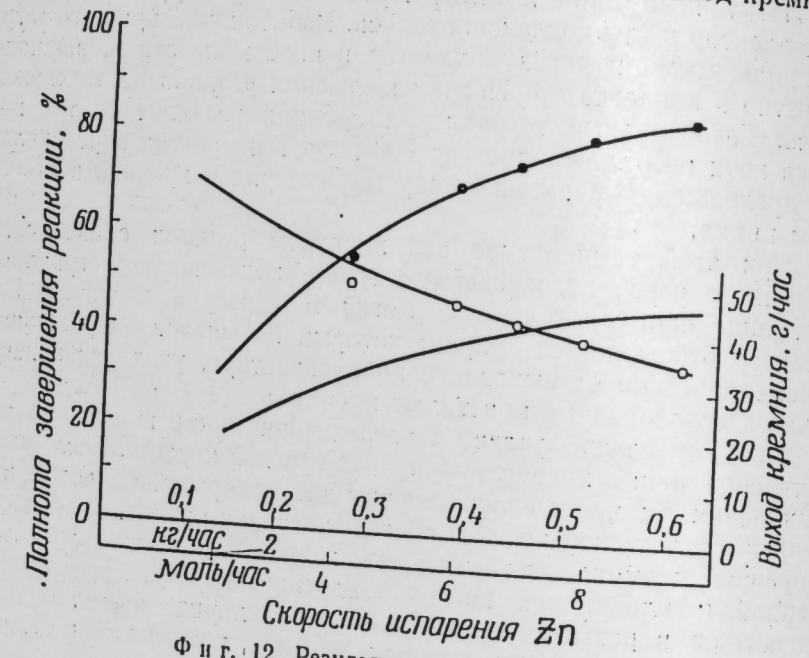
Таблица 6

Результаты полупромышленного исследования

№ опыта	Температура реакции, °С	Скорость тока $SiCl_4$, *г/час*	Скорость тока Zn, *г/час*	Выход Si, *г/час*	Количество прореагировавшего $SiCl_4$, %	Количество прореагировавшего Zn, %
1	900	270	260	15,0	33,6	26,9
2	900	300	110	9,5	19,0	40,2
3	900	450	485	33,0	44,6	31,7
4	950	340	1000	>47,5	>84,8	>22,0
5	950	340	620	46,3	82,5	34,6
6	950	340	520	44,5	79,3	39,6
7	950	340	450	40,6	72,3	41,8
8	950	340	390	38,6	68,8	45,2
9	950	340	280	30,1	53,6	49,7

в вакууме. Описанная выше химическая обработка почти полностью аналогична методу Туккера [9].

На первом этапе работы необходимо было получить полупромышленным методом 200 *г* кремния за операцию длительностью 5 час. В табл. 6 дается соотношение между количеством тетрахлорида кремния и цинка при реакции, влияющее на выход кремния.



Ф и г. 12. Результаты эксперимента.

Температура в реакторе 950°; скорость тока $SiCl_4$ 2 *моль/час*. —выход кремния; —O—O— процент прореагировавшего $SiCl_4$; —●—●— процент прореагировавшего Zn.

Влияние температуры проявляется в том, что выход кремния в опыте № 9 при 950° больше, чем выход кремния в опыте № 1 при 900° при тех же самых условиях. Это может быть обусловлено тем фактом, что температура в последней реакции несколько ниже точки кипения цинка (907°). При 950° выход кремния изменяется при изменении скорости испарения цинка при постоянном расходе $SiCl_4$ за операцию.

В этом процессе размеры кристаллов кремния изменяются в зависимости от различных условий. В общем с увеличением скорости тока паров цинка кристаллы кремния становятся больше, но при еще более высокой скорости тока образуется пористый кремний. При более низких скоростях тока цинка образуются также тонкие игольчатые кристаллы. Особенности кристаллизации кремния можно объяснить ускоренным ростом кристаллов на загрязненном тонком слое кремния, образовавшемся в первый момент

реакции на стенках реактора. Общие результаты эксперимента приводятся на фиг. 12.

При получении кремния было обнаружено, что полнота реакции между тетрахлоридом кремния и цинком обратно пропорциональна расходу цинка. Выход кремния за одну операцию при реакции восстановления возрастает с увеличением скорости испарения цинка при постоянной скорости тока тетрахлорида кремния. Для получения 200 *г* кремния за одну операцию длительностью 5 час. скорость испарения цинка поддерживалась в пределах 400—600 *г/час* при пропускании 340 *г/час* $SiCl_4$.

Размер кристаллов кремния зависит от условий реакции; кристаллы имеют тенденцию переходить от иглообразных к пористым с увеличением скорости испарения цинка при постоянной скорости тока тетрахлорида кремния.



Ф и г. 13. Кристаллы кремния, полученные по полупромышленному методу.

ЧИСТОТА КРЕМНИЯ

Кристаллы кремния, полученные в рассмотренном выше процессе, показаны на фиг. 13. Чистота кремния по данным спектроскопического анализа приведена в табл. 7. В образцах после кислотной обработки обнаружено при-

Таблица 7

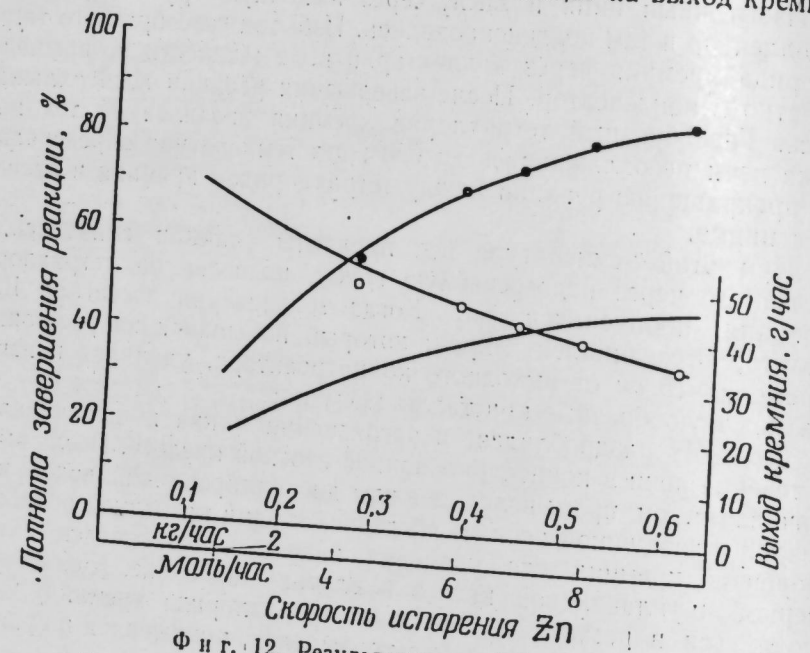
Спектроскопический анализ кремния (в %)

№ образца	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Tl	Zn
1[1])	<0,000 *n*	—	—	—	—	?	0,00 *n*
2[2])	?	—	—	—	—	?	0,0 *n*
1[3])	<0,000 *n*	—	≲0,0001	—	—	?	—
2[3])	?	—	—	—	—	?	—

[1]) Образец после кислотной обработки.
[2]) Образец из реактора.
[3]) Образец из слитка Si после вакуумной плавки.

в вакууме. Описанная выше химическая обработка почти полностью аналогична методу Туккера [9].

На первом этапе работы необходимо было получить полупромышленным методом 200 *г* кремния за операцию длительностью 5 час. В табл. 6 дается соотношение между количеством тетрахлорида кремния и цинка при реакции, влияющее на выход кремния.



Ф и г. 12. Результаты эксперимента.

Температура в реакторе 950°; скорость тока $SiCl_4$ 2 *моль/час*. — выход кремния; —○—○— процент прореагировавшего $SiCl_4$; —●—●— процент прореагировавшего Zn.

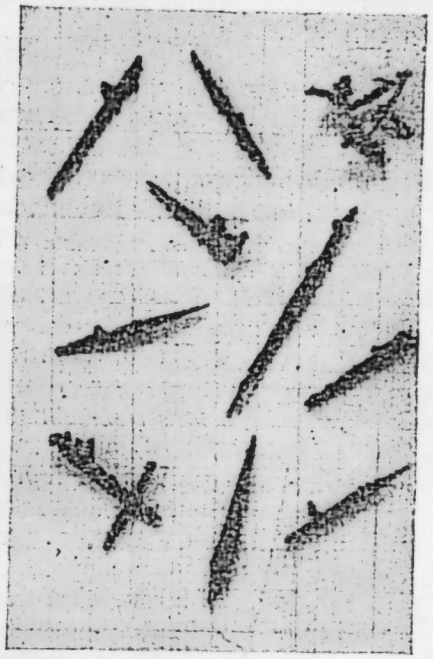
Влияние температуры проявляется в том, что выход кремния в опыте № 9 при 950° больше, чем выход кремния в опыте № 1 при 900° при тех же самых условиях. Это может быть обусловлено тем фактом, что температура в последней реакции несколько ниже точки кипения цинка (907°). При 950° выход кремния изменяется при изменении скорости испарения цинка при постоянном расходе $SiCl_4$ за операцию.

В этом процессе размеры кристаллов кремния изменяются в зависимости от различных условий. В общем с увеличением скорости тока паров цинка кристаллы кремния становятся больше, но при еще более высокой скорости тока образуется пористый кремний. При более низких скоростях тока цинка образуются также тонкие игольчатые кристаллы. Особенности кристаллизации кремния можно объяснить ускоренным ростом кристаллов на загрязненном тонком слое кремния, образовавшемся в первый момент

реакции на стенках реактора. Общие результаты эксперимента приводятся на фиг. 12.

При получении кремния было обнаружено, что полнота реакции между тетрахлоридом кремния и цинком обратно пропорциональна расходу цинка. Выход кремния за одну операцию при реакции восстановления возрастает с увеличением скорости испарения цинка при постоянной скорости тока тетрахлорида кремния. Для получения 200 *г* кремния за одну операцию длительностью 5 час. скорость испарения цинка поддерживалась в пределах 400—600 *г/час* при пропускании 340 *г/час* $SiCl_4$.

Размер кристаллов кремния зависит от условий реакции; кристаллы имеют тенденцию переходить от игловидных к пористым с увеличением скорости испарения цинка при постоянной скорости тока тетрахлорида кремния.



Ф и г. 13. Кристаллы кремния, полученные по полупромышленному методу.

ЧИСТОТА КРЕМНИЯ

Кристаллы кремния, полученные в рассмотренном выше процессе, показаны на фиг. 13. Чистота кремния по данным спектроскопического анализа приведена в табл. 7. В образцах после кислотной обработки обнаружено при-

Таблица 7

Спектроскопический анализ кремния (в %)

№ образца	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Tl	Zn
1[1])	<0,000 *n*	—	—	—	—	?	0,00 *n*
2[2])	?	—	—	—	—	?	0,0 *n*
1[3])	<0,000 *n*	—	≲0,0001	—	—	?	—
2[3])	?	—	—	—	—	?	—

[1]) Образец после кислотной обработки.
[2]) Образец из реактора.
[3]) Образец из слитка Si после вакуумной плавки.

сутствие небольших количеств цинка, но он не был найден после вакуумной плавки. Чистота кремния после вакуумной плавки оценивается равной 99,99%.

СЕБЕСТОИМОСТЬ КРЕМНИЯ

В этом разделе приводится себестоимость кремния в зависимости от колебаний выхода, обусловленного различными условиями процесса.

Эта стоимость в расчете на 1 *кг* кремния прежде всего включает стоимость исходных материалов и расход электроэнергии, а именно:

Электролитически чистый цинк (99, 99% Zn) . . . . . 300,00 *иен/кг*
Тетрахлорид кремния (стоимость основана на результатах нашего эксперимента) . . . . . 280,75 *иен/кг*
Электроэнергия . . . . . 5,70 *иен/квт-ч*



Фиг. 14. Себестоимость получения 1 *кг* кремния.

Из результатов, приведенных на фиг. 12, были вычислены стоимость тетрахлорида кремния, цинка и электроэнергии на 1 *кг* кремния, которые даны в табл. 8. На фиг. 14 приводится зависимость между стоимостью, полученной суммированием приведенных выше вычисленных значений, и скоростью испарения цинка, с которой последние связаны в соответствии с фиг. 12.

Итак, наиболее экономически приемлемый интервал, которого следует придерживаться, соответствует условиям от 6 до 9 *моль/час* цинка при 2 *моль/час* тетрахлорида кремния и температуре 950°. На практике стоимость зависит и от других факторов, а именно: от расхода химических реактивов, от ремонта оборудования, стоимости рабочей силы и т. д.

Себестоимость 1 *кг* кремния *Таблица 8*

Температура реакций, °С	$SiCl_4$, *моль/час*	Zn, *моль/час*	Кремний, *г/час*	Электроэнергия, *квт-ч*	Длительность реакции получения 1 *кг* Si, часы	Стоимость $SiCl_4$ на 1 *кг* Si, иены	Стоимость Zn на 1 *кг* Si, иены	Стоимость энергии на 1 *кг* Si, иены	Общая стоимость 1 *кг* кремния, иены
950	2	2	17,0	16	58,8	5747,40	2293,20	5326,56	13 367,16
950	2	4	30,0	16	33,3	3255,08	2597,20	3036,90	8 889,18
950	2	6	38,6	16	25,9	2531,73	3030,30	2362,08	7 924,11
950	2	8	44,5	16	22,5	2199,38	3510,10	2052,00	7 761,48
950	2	10	46,5	16	21,5	2191,84	4192,00	1960,80	8 344,64
950	2	15	50,3	16	20,0	1855,20	5950,00	1824,00	9 629,20

Часть III. Поведение примесей в процессе получения кремния

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в последнее время получение таких чистых металлов, как германий, кремний, титан и цирконий, осуществляется путем восстановления хлоридов металлом. Авторы также применили этот метод для получения чистого кремния.

Далее авторы рассматривают поведение примесей в процессе получения кремния. Анализ выполнен с точки зрения термодинамики. Изменения свободной энергии при реакциях были вычислены по термодинамическим константам металлов и хлоридов.

Такое рассмотрение, хотя и может отличаться от реального поведения примесей в ходе процесса, обычно дает хорошую оценку их поведения.

ОБРАЗОВАНИЕ ХЛОРИДОВ

Как показано в части I, для получения тетрахлорида кремния применяются два метода. Один из них основан на реакции между смесью кварца с углеродом и газообразным хлором, а другой — на реакции исходного металлического кремния, сплава с высоким содержанием кремния или силицида с хлором.

Относительная склонность к протеканию реакций по данным изменения свободной энергии при образовании хлоридов приведена в табл. 9 (реакции 4 и 6). Из этих данных следует, что поскольку ΔF^0 для системы Si и Cl_2 более отрицательно, чем ΔF^0 для системы SiO_2, C и Cl_2, то образование $SiCl_4$ при хлорировании Si происходит легче. В основном оказывается, что такие примеси в ферросилиции, использованном в качестве исходного материала для получения $SiCl_4$, как Fe, Ti, Mg, Ca и другие, хлорируются в меньшей степени. Для подтверждения этого на фиг. 15 даны диаграммы ΔF^0 в зависимости от температуры.

Практически примеси в исходном кремнии встречаются в виде металлических примесей карбидов, силицидов, окислов и нитридов. Для упрощения было сделано допущение, что все примеси присутствуют в виде металлических элементов. Итак, можно сделать вывод, что склонность к образованию хлоридов закономерно изменяется вдоль ряда SiO_2, TiO_2, Fe, Si, Ti, Al, Mg и Ca в указанном порядке. Все эти вещества при взаимодействии с хлором загрязняют $SiCl_4$; они присутствуют в $SiCl_4$ в виде твердых хлоридов при комнатной температуре, за исключением $TiCl_4$, который при этой температуре находится в жидком состоянии.

Таблица 9

Стандартные свободные энергии образования хлоридов металлов

№ п/п	Реакция	$-\Delta F^0$, кал/г-моль Cl_2	
		500°	1000°
1	$\frac{1}{2}SiO_2 + Cl_2 = \frac{1}{2}SiCl_4 + \frac{1}{2}O_2$	—24 300	—21 400
2	$\frac{1}{2}TiO_2 + Cl_2 = \frac{1}{2}TiCl_4 + \frac{1}{2}O_2$	—19 000	—15 900
3	$\frac{1}{2}C + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}CO_2$	47 270	47 340
4	$\frac{1}{2}SiO_2 + \frac{1}{2}C + Cl_2 = \frac{1}{2}SiCl_4 + \frac{1}{2}CO_2$	22 970	25 910
5	$\frac{1}{2}TiO_2 + \frac{1}{2}C + Cl_2 = \frac{1}{2}TiCl_4 + \frac{1}{2}CO_2$	28 270	31 440
6	$\frac{1}{2}Si + Cl_2 = \frac{1}{2}SiCl_4$	60 630	52 510
7	$\frac{1}{2}Ti + Cl_2 = \frac{1}{2}TiCl_4$	72 690	66 310
8	$\frac{1}{2}C + Cl_2 = \frac{1}{2}CCl_4$	— 500	— 7 000
9	$\frac{2}{3}Al + Cl_2 = \frac{1}{3}Al_2Cl_6$	93 280	—
10	$\frac{2}{3}Al + Cl_2 = \frac{2}{3}AlCl_3$	—	91 000
11	$Fe + Cl_2 = FeCl_2$	58 220	46 000
12	$Mg + Cl_2 = MgCl_2$	123 480	108 000
13	$Ca + Cl_2 = CaCl_2$	163 500	148 000

Равновесные составляющие реакции хлорирования при 500°

Таблица 10

Реакция хлорирования	K_p	$K_p = \frac{\sqrt{x}\sqrt{2-x}}{2(1-x)}$	Равновесные составляющие, мол. %	
			n_{MCl_4}	n_{Cl_2}
$\frac{1}{2}Si + Cl_2 = \frac{1}{2}SiCl_4$	$\frac{p^{1/2}_{MCl_4}}{p_{Cl_2}}$	$x = 0{,}9903$	98,08	1,92
$\frac{1}{2}Ti + Cl_2 = \frac{1}{2}TiCl_4$		$x = 0{,}9956$	99,12	0,88

Из вышеприведенных соображений видно, что $SiCl_4$ необходимо очищать. Особенно необходимо отделение $SiCl_4$ от $TiCl_4$; этот процесс будет описан в следующем разделе.

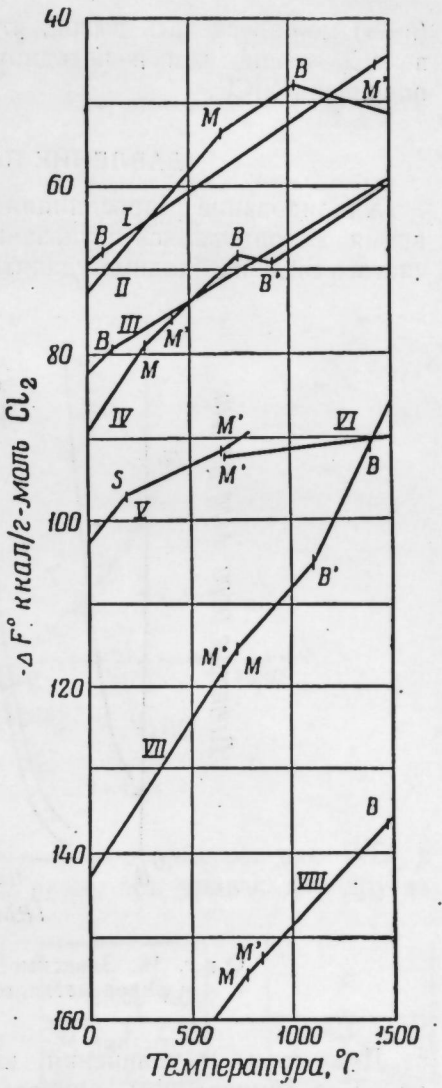
Прежде всего вычислим и сравним полноту хлорирования Si и Ti с использованием значений ΔF^0, приведенных на фиг. 15. Изменение свободной энергии при хлорировании Si в данных условиях определяется уравнением

$$-\Delta F = RT \ln K_r \frac{n^{1/2}_{SiCl_4}}{n_{Cl_2}} \times$$

$$\times \left(\frac{P}{n_{Cl_2} + n_{SiCl_4}}\right)^{-1/2} + RT \ln \frac{1}{a^{1/2}_{Si}}.$$

Это соотношение связано с изменением стандартной свободной энергии ΔF° при реакции. Если принять, что отношение коэффициентов активности газов $K_r = 1$ при активности кремния $a_{Si} = 1$ и что общее давление системы $P = 1$ *атм*, то можно вычислить в процентах степень полноты хлорирования ($x \cdot 100\ \%$) при 500° при реакции с кремнием, которая приведена в табл. 10. В таблице приведены также данные для реакции хлора с Ti. Степень полноты использования хлора при 500° равна 99,03 % при реакции с кремнием и 99,56% при реакции с титаном, когда реакция происходит в условиях равновесия при молярном отношении реагирующих веществ, выбранных на основе табл. 10.

При сравнении степени завершения равновесия для Si и Ti



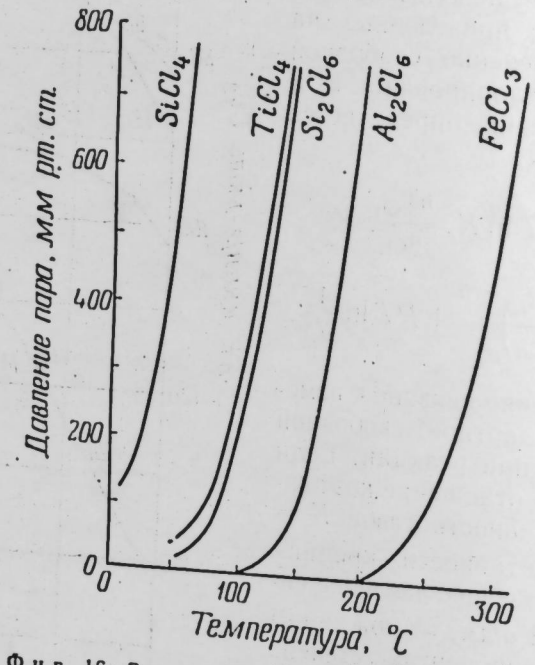
Фиг. 15. Зависимости стандартных свободных энергий образования хлоридов металлов от температуры.

I—$\frac{1}{2}Si + Cl_2 = \frac{1}{2}SiCl_4$; *II*—$Fe + Cl_2 = FeCl_2$; *III*—$\frac{1}{2}Ti + Cl_2 = \frac{1}{2}TiCl_4$; *IV*—$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$; *V*—$\frac{2}{3}Al + Cl_2 = \frac{1}{3}Al_2Cl_6$; VI—$\frac{2}{3}Al_{ж} + Cl_2 = \frac{2}{3}AlCl_{3\ газ}$; *VII*—$Mg + Cl_2 = MgCl_2$; *VIII*—$Ca + Cl_2 = CaCl_2$. *B*, *B'* — точки кипения; *M*, *M'* — точки плавления; *S* — точка затвердевания.

(в %) можно сделать вывод, что содержание титана в виде $TiCl_4$ в $SiCl_4$ выше, чем в исходном материале, использованном для получения $SiCl_4$.

ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ХЛОРИДОВ

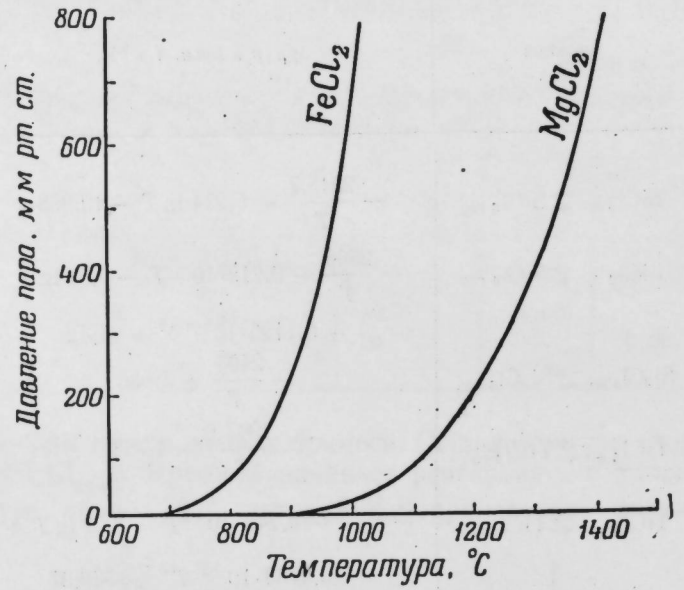
Хлорирование ферросилиция происходило легко, но в то же самое время хлорировались и указанные выше примеси. Для получения чистого $SiCl_4$ необходимо удалить хлориды Ti, Fe, Al, Mg, Ca и т. д.



Ф и г. 16. Зависимость давления паров хлоридов металлов от температуры.

Диаграммы и уравнения, выражающие зависимость давления паров от температуры, приведены на фиг. 16 и 17 и в табл. 11. В табл. 11 давление паров при реакциях 2, 5, 7, 9 — 12 были вычислены из уравнений стандартной свободной энергии, суммированных Келлогом. Уравнения 2 и 5, которые были вычислены из его данных, согласуются с уравнениями 1 и 4 в широком интервале температур. Ограничение применения уравнений 9—12 относится к экспериментальным данным, полученным при высокой температуре. Найдено, что уравнения 10 и 12 согласуются с другими данными, за исключением уравнений 9 и 11. В значениях давления паров Al_2Cl_6, измеренного многими исследователями, различие особенно велико. По результатам многих измерений уравнение 6

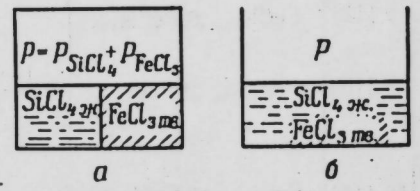
согласуется с вычисленным уравнением 7. С другой стороны, известно, что диссоциация газообразного Al_2Cl_6 с образованием газообразного $AlCl_3$ происходит только при высокой температуре.



Ф и г. 17. Зависимость давления паров хлоридов металлов от температуры.

Кривые зависимости давления паров от температуры для $FeCl_2$ и $MgCl_2$ на фиг. 17 лежат значительно ниже, чем кривые для других хлоридов.

Приведенные выше уравнения давления паров указывают на то, что в процессе дистилляции и очистки $SiCl_4$ в газовой фазе могут присутствовать примеси $TiCl_4$, Al_2Cl_6 и $FeCl_3$. Прежде всего следует рассмотреть Al_2Cl_6 и $FeCl_3$. Они находятся в виде твердых частиц при температурах, близких к точке кипения $SiCl_4$. Если допустить, что имеет место равновесная система, приведенная на фиг. 18, *а*, то Al_2Cl_6 в газовой фазе, по-видимому, должно быть сравнительно много. Содержания Al_2Cl_6 и $FeCl_3$, вычисленные при этом допущении, даны в табл. 12.



Ф и г. 18. Равновесное состояние (*а*) и процесс дистилляции (*б*).

На практике дистилляция и очистка $SiCl_4$ проводятся при атмосферном давлении, как показано на фиг. 18, *б*; примеси присутствуют

Таблица 11

Давление паров хлоридов металлов

№ реакции и ссылка на литературу	Реакция	$\lg p$ (p в *атм*, T в °K)	Точка кипения, °C
1 [10]	$SiCl_{4\,ж.} \rightleftarrows SiCl_{4\,газ}$	$-\frac{2248,7}{T} - 5,234 \lg T - 19,998$	56,9
2 [13]	$SiCl_{4\,ж.} \rightleftarrows SiCl_{4\,газ}$	$-\frac{2566}{T} - 0,212 \cdot 10^{-3} T - 6,62 \lg T + 0,1125 \cdot 10^{5} T^{-2} + 24,42$	57,2
3 [10]	$Si_2Cl_{6\,ж.} \rightleftarrows Si_2Cl_{6\,газ}$	$-\frac{2404}{T} + 5,838$	139,0
4 [11]	$TiCl_{4\,ж.} \rightleftarrows TiCl_{4\,газ}$	$-\frac{1947,6}{T} + 4,763$	135,9
5 [13]	$TiCl_{4\,ж.} \rightleftarrows TiCl_{4\,газ}$	$-\frac{3518}{T} - 0,246 \cdot 10^{-3} T - 8,02 \lg T + 0,4733 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-1} + 29,37$	136
6 [12]	$Al_2Cl_{6\,тп.} \rightleftarrows Al_2Cl_{6\,газ}$	$-\frac{5900}{T} + 12,717$	191
7 [13]	$Al_2Cl_{6\,тп.} \rightleftarrows Al_2Cl_{6\,газ}$	$-\frac{6503,5}{T} - 5,45 \cdot 10^{-3} T + 1,855 \lg T - 0,2229 \cdot 10^{5} T^{-1} + 11,985$	180
8 [12]	$FeCl_{3\,тп.} \rightleftarrows FeCl_{3\,газ}$	$-\frac{5568,4}{T} + 12,695$	294
9 [13]	$FeCl_{2\,тп.} \rightleftarrows FeCl_{2\,газ}$	$-\frac{11\,601,2}{T} + 0,129 \cdot 10^{-3} T - 4,816 \lg T + 0,0535 \cdot 10^{6} T^{-1} + 24,425$	1026
10 [13]	$FeCl_{2\,ж.} \rightleftarrows FeCl_{2\,газ}$	$-\frac{9842,6}{T} - 5,743 \lg T + 25,459$	1026
11 [13]	$MgCl_{2\,тв.} \rightleftarrows MgCl_{2\,газ}$	$-\frac{12\,731,6}{T} - 0,1486 T - 3,431 \lg T + 0,1508 \cdot 10^{5} T^{-1} + 19,757$	1418
12 [13]	$MgCl_{2\,ж.} \rightleftarrows MgCl_{2\,газ}$	$-\frac{10\,998,6}{T} - 5,052 \lg T + 22,727$	1418

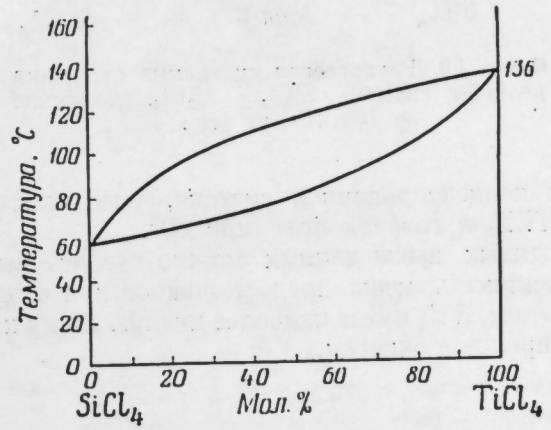
также и в жидкости. Поэтому мы должны учесть, что они могут переноситься в форме тумана из пересыщенного пара, если допустить, что твердые примеси, постоянно циркулирующие на поверхности, обладают парциальным давлением. С другой стороны, неустойчивый процесс может привести к присутствию примесей в паре $SiCl_4$.

Таблица 12

Равновесные концентрации компонентов двойной системы в газовой фазе при 60°

Соединение	Давление пара, *атм*	Вес. %	
		а	*б*
$SiCl_4$	1,09	98,92	99,993
Al_2Cl_6	$7,59 \cdot 10^{-3}$	1,08	—
$FeCl_3$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	—	0,007

Рассмотрим теперь жидкие примеси. Общая формула хлористого кремния Si_nCl_{2n+2}. Кремний начинает реагировать с хлором при температуре около 280°, которая самопроизвольно поднимается

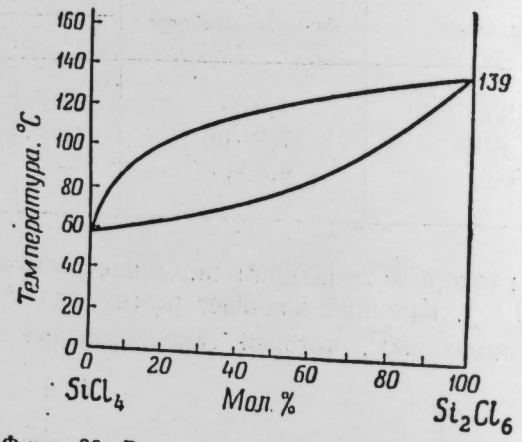


Фиг. 19. Равновесная диаграмма состояния двойной системы $SiCl_4$ — $TiCl_4$. (Давление 760 *мм* рт. ст.)

примерно до 480°. Практически найдено, что химическая формула хлорида $SiCl_4$, но Мартин [14] сообщает о существовании Si_2Cl_6, присутствующего в количестве 8,8% при 180—200° и 4,6% при 250°. Он сделал вывод, что этот продукт первоначально образуется по реакции $3SiCl_4 + Si = 2Si_2Cl_6$, а далее протекает реакция

$Si_2Cl_6 + Cl_2 = 2SiCl_4$. Количество образовавшегося Si_2Cl_6 (в %) уменьшается с повышением температуры. Этот хлорид кремния можно не рассматривать как примесь.

Итак, $TiCl_4$ является единственной жидкой примесью в жидком $SiCl_4$. Если рассмотреть двойные системы $SiCl_4$ — $TiCl_4$ и $SiCl_4$ — Si_2Cl_6, то можно вычислить равновесные диаграммы, приведенные на фиг. 19 и 20. Вычисления проведены при допущении что азеотропические смеси не образуются и что для уравнений 2, 3, 5 табл. 11 применим закон Рауля. Известно, что содержание $TiCl_4$, равное



Фиг. 20. Равновесная диаграмма состояния двойной системы $SiCl_4$ — Si_2Cl_6. (Давление 760 *мм* рт. ст.)

10 мол. % в конденсированной системе, уменьшается примерно до 1 мол.% $TiCl_4$ в газовой фазе при 60°.

Из приведенных выше данных можно сделать вывод о необходимости принимать меры предосторожности в отношении хлоридов, из которых $SiCl_4$ имеет наиболее низкую точку кипения и перегоняется в процессе очистки.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

В этом разделе анализируется поведение примесей при восстановлении тетрахлорида кремния цинком. Рассматривается последний этап металлургического процесса получения чистого кремния, к которому можно применить анализ с учетом изменения стандартной свободной энергии при реакции. Исходя из стандартной свободной энергии при хлорировании металла, восстановление газообразного $SiCl_4$ парами Zn можно описать следующими уравнениями:

$$\frac{1}{2}Si_{тв.} + Cl_{2\,газ} = \frac{1}{2}SiCl_{4\,газ}\ \Delta F_1^0. \qquad (1)$$

$$Zn_{газ} + Cl_{2\,газ} = ZnCl_{2\,газ}\ \Delta F_2^0 \qquad (2)$$

$$(2)-(1)\ \frac{1}{2}SiCl_{4\,газ} + Zn_{газ} = \frac{1}{2}Si_{тв.} + ZnCl_{2\,газ}\ \Delta F_3^0. \qquad (3)$$

$$\Delta F_3^0 = \Delta F_2^0 - \Delta F_1^0.$$

Аналогично замещение примеси металлом показано в табл. 13.

Таблица 13

Изменение стандартной свободной энергии реакции восстановления хлоридов металлов (при 1000°)

№ реакций	Реакция	$-\Delta F^0$
1	$\frac{1}{2}SiCl_4 + Zn = \frac{1}{2}Si + ZnCl_2$	15 390
2	$\frac{1}{2}TiCl_4 + Zn = \frac{1}{2}Ti + ZnCl_2$	1 590
3	$FeCl_2 + Zn = Fe + ZnCl_2$	21 900
4	$\frac{2}{3}AlCl_3 + Zn = \frac{2}{3}Al + ZnCl_2$	— 23 100
5	$\frac{1}{2}Si + \frac{2}{3}AlCl_3 = \frac{2}{3}Al + \frac{1}{2}SiCl_4$	— 38 490
6	$\frac{1}{2}Ti + \frac{2}{3}AlCl_3 = \frac{2}{3}Al + \frac{1}{2}TiCl_4$	— 24 690

Хорошо известно, что при реакции восстановления газообразного $SiCl_4$ парами цинка могут иметь место также реакции восстановления $TiCl_4$ и $FeCl_2$ этими парами.

В то же самое время $AlCl_3$ не восстанавливается парами цинка, кремнием или примесями, такими, как титан и железо. Следовательно, это указывает на то, что титан и железо также влияют на чистоту кремния.

Практические выводы приводятся ниже после рассмотрения реакции восстановления. Из табл. 13 видно, что отрицательное изменение стандартной свободной энергии при реакции приводит к установлению определенной степени полноты реакции x при достижении равновесия и к равновесным концентрациям компо-

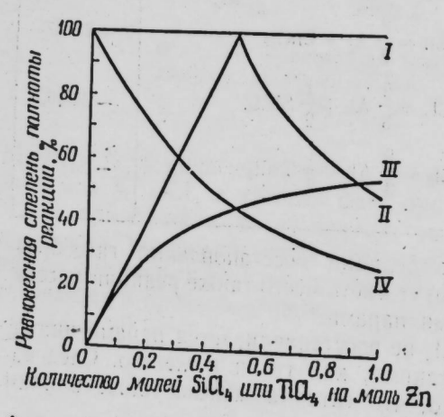
Таблица 14

Составные части равновесия реакции восстановления (1000°)

Реакция восстановления	K_p	$K_p = \frac{x\sqrt{3-x}}{(1-x)\sqrt{1-x}}$	Составные части равновесия (мол. %)		
			n_{MCl_4}	n_{Zn}	n_{ZnCl_2}
$\frac{1}{2}SiCl_4 + Zn = \frac{1}{2}Si + ZnCl_2$	$\frac{p_{ZnCl_2}}{p^{1/2}_{MCl_4} \cdot p_{Zn}}$	$x = 0{,}982$	0,9	1,8	97,3
$\frac{1}{2}TiCl_4 + Zn = \frac{1}{2}Ti + ZnCl_2$		$x = 0{,}445$	21,8	43,5	34,7

нентов системы. Вычисления для системы $SiCl_4 - Zn$ и $TiCl_4 - Zn$ приведены в табл. 14, где степень полноты протекания реакции ($x \cdot 100\%$) с цинком определяется при отношении коэффициентов активности газов, равном 1, активности Si (или Ti), равной 1, и общем давлении P, равном 1 *атм* при 1000°.

Степень полноты протекания реакции с цинком равна 98,2% для системы $SiCl_4 - Zn$ и 44,5% для системы $TiCl_4 - Zn$.



Фиг. 21. Степень полноты протекания реакции при достижении равновесия. *I*, *III* — степень полноты протекания реакции Zn с $SiCl_4$ и $TiCl_4$; *II*, *IV* — степень полноты протекания реакции $SiCl_4$ и $TiCl_4$ с Zn.

Практически, когда процесс происходит при молярном отношении реагирующих веществ (см. табл. 13), то замещение $TiCl_4$, который присутствует в $SiCl_4$ как примесь, происходит при большом числе молей цинка. В этом случае необходимо рассмотреть изменение степени полноты протекания реакции при различных молярных отношениях хлорида и металла в реагирующих веществах.

Эта зависимость показана на фиг. 21 в виде соотношения между измерением степени полноты протекания реакции и числом молей $SiCl_4$ или $TiCl_4$ на моль цинка.

Итак, видно, что реакция восстановления $TiCl_4$ при большом числе молей цинка происходит почти полностью.

Заключение

Проведенное исследование приводит к следующим выводам.

1. При получении $SiCl_4$ хлорирование сырого кремния происходит легче, чем кварца, смешанного с углем.

2. Если при хлорировании в качестве исходного материала применяется сырой кремний, то одновременно происходит также хлорирование металлических примесей Fe, Ti, Al, Ca и др. Следовательно, необходима очистка $SiCl_4$.

3. В процессе очистки тетрахлорид кремния, имеющий наиболее низкую точку кипения, перегоняется. В этом случае необходимо принимать меры предосторожности для отделения Fe, Ti, Al и т. д.

4. При восстановлении $SiCl_4$ цинком установлено, что в присутствии хлоридов Fe и Ti происходит их восстановление по той же реакции, что и восстановление тетрахлорида кремния цинком. Это заключение, выведенное на основе термодинамического анализа, можно подтвердить спектроскопически. Итак, необходимо, чтобы все примеси были полностью удалены в процессе дистилляции и очистки $SiCl_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Duhen P., *Compt. rend.*, 73, 563 (1871).
2. Troost L., Hautefeiller P., *Ann. Chim. Phys.*, 7, № 5, 453 (1876).
3. Wartenberg H., *Z. anorg. Chem.*, 79, 71 (1913).
4. Rauter G., *Liebig's Ann.*, 270, 235 (1892).
5. Moissan H., Siemens F., *Compt. rend.*, 138, 657 (1904).
6. Lyon D. W., Olsen C. M., Streaker W. A., *Trans. Electrochem.*, 96, 359 (1949).
7. Gruner E., Elöd I., *Z. anorg. Chem.*, 195, 269 (1831).
8. Hori M., *J. Japan Inst. Metals*, 14 B, № 4, 52 (1950).
9. Tucker N. P., *J. Iron Steel Inst.*, 15, 412 (1927).
10. Kelly K. K., *U. S. Bur. Mines, Bull.*, 371 (1934).
11. Arii I., *Bull. of Inst. of Phys. and Chem. Research*, 8, 714 (1929).
12. Niwa K., *J. of Jap. Inst. of Metals*, 6, 347, 396 (1942).
13. Kellog H. H., *J. Metals*, 188, 862 (1950).
14. Martin G., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 2836 (1914).

КРЕМНИЙ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ [1]

Литтон, Андерсен

Было исследовано термическое разложение тетрайодида кремния как в обычной йодидной аппаратуре (де Бура), так и в аппаратуре с периодической циркуляцией паров йода с целью изучения потенциальной возможности применения такого процесса как метода получения элементарного кремния высокой чистоты.

Чистота материала, полученного в обычной йодидной аппаратуре, является, по-видимому, функцией примесей в исходном материале. Из кремния высокой чистоты, полученного из электрометаллургического отдела, был приготовлен йодидный кремний, имеющий в монокристаллической форме сопротивление 0,5—3 *ом·см*. Если применять в качестве исходного материала йодидный кремний, то удельное сопротивление монокристаллов, полученных из такого дважды очищенного материала, лежит в пределах от 3 до 8 *ом·см*.

Кремний еще более высокой чистоты был получен путем термического разложения, подвергнутого фракционной перегонке тетрайодида кремния в аппаратуре с периодической циркуляцией паров йода. После приготовления тетрайодида за счет реакции между йодом, полученным возгонкой, и кремнием высокой чистоты, полученным от электрометаллургического отдела, он подвергался дистилляции в шестнадцатиступенчатой кварцевой колонке с насадкой при давлении 200 *мм* рт. ст. Кремний, полученный усовершенствованным йодидным методом, был *p*-типа, а его удельное сопротивление в семи партиях колебалось в пределах от 30 до 200 *ом·см*.

Введение

Первую успешную попытку получения кремния высокой чистоты в производственном масштабе осуществили Бекет [1] и Тукер [2]. Применяя материал, полученный их методом, Скаф [3] нашел, что различные примеси при направленной кристаллизации сегрегируют с различной скоростью и что этот процесс можно использовать для получения контролируемого распределения примесей, а следовательно, и электрических свойств материала. В 1949 г. Лайон, Олсон и Льюис [4] сообщили о получении сверхчистого кремния восстановлением паров тетрайодида кремния парами цинка.

Были исследованы и другие методы получения кремния в небольших количествах. Ван-Аркель [5] и Холблинг [6] изучали восстановление тетрахлорида кремния водородом. Кремний получали также восстановлением фторсиликата калия калием [7] и электролизом расплавленного фторсиликата калия [8]. Вартенберг [8] осуществил термическое разложение тетрайодида кремния на графитовом стержне, в то время как Шток [9] исследовал термическое разложение силанов.

Целью настоящего исследования явилось получение кремния возможно большей чистоты йодидным методом [10—12].

[1] Litton F. B., Andersen H. C., *J. Electrochem. Soc.*, **101**, № 6, 287—292 (1954).

Экспериментальная работа

ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ ВОПРОСА

Известно, что чрезвычайно малые количества примесей уменьшают удельное сопротивление элементарного кремния [13]. Элементы III и V групп особенно сильно влияют на его электрические свойства. Влияние примесных элементов других групп определенно не установлено.

В настоящем исследовании были проведены термодинамические расчеты для оценки порядка термической устойчивости йодидов элементов III и V групп по сравнению с тетрайодидом кремния. Для этих целей были использованы данные Бревера [14]. Предполагалось, что при проведении нормального йодидного процесса температура нити равна 82°, а давление паров йода составляет 10 *мк* рт. ст.

Расчеты показывают, что йодиды P, As и Sb менее стабильны, а йодиды Al, In, Ga, B и Bi более стабильны, чем тетрайодид кремния. Поэтому можно было ожидать, что концентрация последних элементов в йодидном металле по сравнению с концентрацией первых элементов останется прежней.

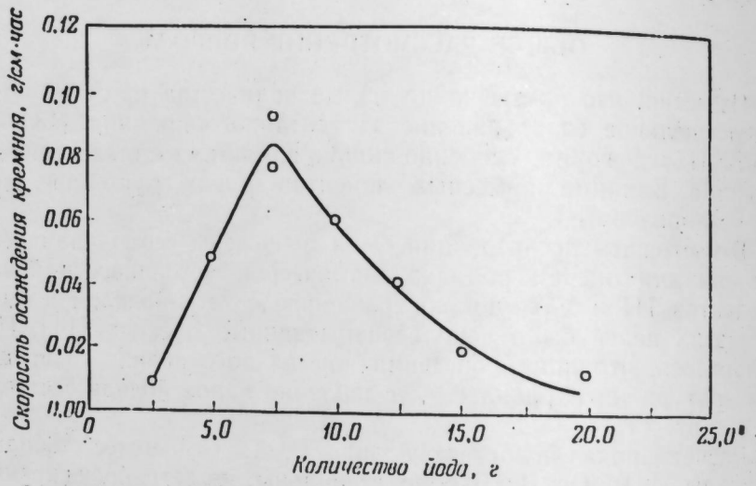
ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ КРЕМНИЯ В ЙОДИДНОМ ПРОЦЕССЕ

Скорость осаждения кремния при термическом разложении тетрайодида кремния на раскаленной нити в стандартной йодидной аппаратуре типа де Бура была изучена в зависимости от трех рабочих параметров: а) количества йода, вводимого в сосуд; б) температуры сосуда и в) температуры нити (раскаленной проволоки).

Первоначальные эксперименты проводились в сосуде из сплава инконель диаметром 101,6 *мм* и высотой 305 *мм*, подобном описанному ранее [12]. В качестве исходного материала применялся элементарный кремний с малым содержанием алюминия; кремний помещался в пространстве между стенками сосуда и молибденовым экраном. Термическое разложение тетрайодида происходило на поверхности U-образной молибденовой проволоки диаметром 1,5 *мм* и длиной 254 *мм*, прикрепленной к крышке сосуда через соответствующие электрические вводы. В крышке сосуда имелась также трубка

диаметром 12,5 *мм* для эвакуации системы, смотровое окно для оптического определения температуры нити и ввод термопары для измерения температуры исходного материала.

После помещения сырого кремния в пространство между молибденовым экраном и стенкой сосуда прикреплялась нить и крышка сосуда присоединялась с помощью болтов. Сосуд испытывался на герметичность при внутреннем давлении 2,8 *кг/см*², после чего он эвакуировался при температуре 500° до давления 0,05 *мк* рт. ст.

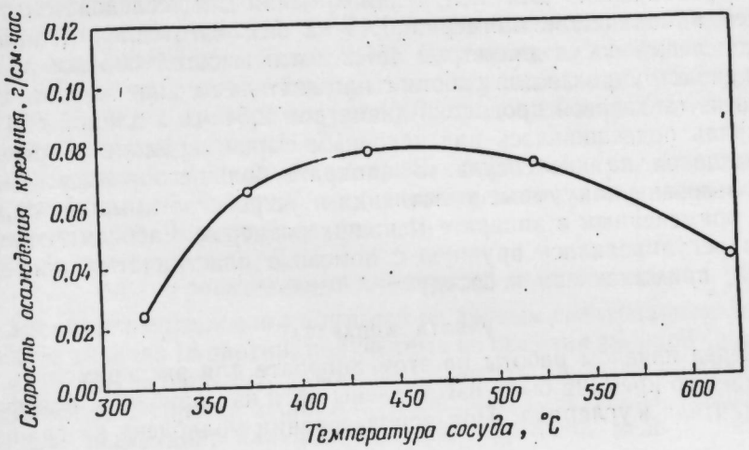


Фиг. 1. Влияние йода на скорость осаждения кремния при температуре нити 980° и температуре сосуда 400°.

После охлаждения сосуда до комнатной температуры в него вводилось взвешенное количество йода и эвакуационная трубка перекрывалась. Перед доведением рабочей температуры нити до нужных значений сосуд повторно нагревался до 400° в течение 1 часа для образования тетрайодида кремния. После окончания эксперимента нить взвешивалась и вычислялась скорость осаждения. Остаток сырого кремния перед повторным использованием в последующих экспериментах промывался разбавленной азотной и плавиковой кислотами.

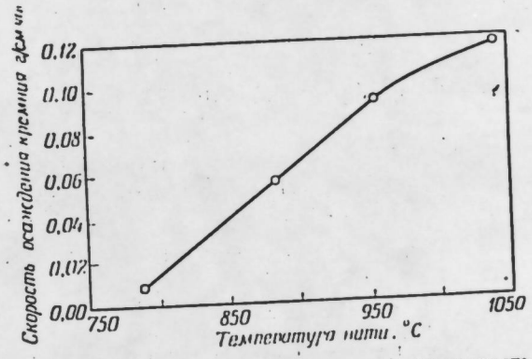
Влияние количества йода на скорость осаждения кремния при постоянных температурах нити и сосуда показано на фиг. 1. При количестве йода весом в пределах 2,5—7,5 *г* скорость осаждения возрастает с увеличением количества введенного йода, а затем с дальнейшим его увеличением уменьшается.

На фиг. 2 показано влияние изменения температуры сосуда при постоянном количестве йода и постоянной температуре нити на скорость осаждения. Из этих данных видно, что максимальная скорость осаждения кремния получается при 460°. Хотя оптимальная температура сосуда и наблюдается, но влияние температуры на скорость образования кремния не столь велико, как влияние количества йода, введенного для протекания процесса осаждения.



Фиг. 2. Влияние температуры сосуда на скорость осаждения кремния при 980°.

Количество йода в сосуде 7,5 *г*, температура нити 980°.



Фиг. 3. Влияние температуры нити на скорость осаждения кремния.

Количество йода в сосуде 7,5 *г*, температура колбы 460°.

Влияние температуры нити на скорость образования кремния при введении 7,5 *г* йода и температуре сосуда 460° приведено на фиг. 3. Из этой фигуры видно, что температура 770° является минимальной температурой, при которой происходит заметное разложение тетрайодида, и что скорость осаждения увеличивается с повышением температуры вплоть до самого высокого исследованного значения (1040°).

КРЕМНИЙ, ПОЛУЧЕННЫЙ СТАНДАРТНЫМ ЙОДИДНЫМ МЕТОДОМ

АППАРАТ

Первоначально для получения кремния для исследовательских целей в количестве примерно 0,45 *кг* был изготовлен йодидный инконелевый сосуд диаметром 457,2 *мм* и высотой 305 *мм*. Сосуд был сконструирован для работы с нагревателем в виде плоской спирали из танталовой проволоки диаметром 2,54 *мм* и длиной 609 *см*. Спираль подвешивалась над исходным сырым кремнием, который размещался на дне сосуда. В аппарате большего размера были использованы вакуумные уплотнения и устройство крышки, подобные примененным в аппарате меньших размеров. Рабочая температура регулировалась вручную с помощью пластинчатых нагревателей, примыкающих к сосуду.

РАБОТА АППАРАТА

Перед началом работы на этом аппарате для экспериментов по осаждению кремния были изготовлены нити из молибдена, вольфрама, тантала и углерода. При использовании молибдена на границе



Фиг. 4. Характерный внешний вид кремния, полученного йодидным методом (в натуральную величину).

раздела между нитью и осажденным кремнием образуется непрерывный слой сплава толщиной 0,07 *мм*. В начальный момент осаждения на вольфрамовой нити образовывались металлические капли, по-видимому, кремниево-вольфрамового сплава. Между танталовой проволокой и осадком кремния образуется несплошной слой сплава толщиной 0,017 *мм*, так что тантал более подходит для материала нити, чем молибден или вольфрам. В случае углерода образуется зона реакции толщиной 0,7 *мм*.

В аппарат загружалось 2268 *г* кремния высокой степени чистоты и 50 *г* йода, полученного возгонкой. Для процесса типичны следующие рабочие параметры: температура танталовой нити 982°; длина нити 4,32 *м*; температура сосуда 450°; продолжительность процесса 74,5 часа; выход кремния 472 *г*.

Осажденный йодидный материал был поликристаллическим и стекловидным. Внешний вид типичного кремния, полученного этим методом, приведен на фиг. 4.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Из общего содержания примесей по данным спектрального химического анализа 16 партий, полученных из кремния высокой чистоты, следует, что материал содержит 1—120 частей примесей на миллион. Примесями являются один или несколько следующих элементов: железо, алюминий, кальций, магний, марганец, медь и натрий.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Удельное сопротивление и тип проводимости йодидного кремния, полученного из трех различных исходных материалов, приведены в табл. 1. Приведенные результаты являются средними значениями,

Таблица 1

Удельное сопротивление и тип проводимости йодидного кремния

Исходный материал	Форма кристаллов	Удельное сопротивление, *ом·см*	Тип проводимости
Кремний высокой чистоты (из электрометаллургического отдела)	Поликристаллы (после осаждения)	0,5—3,0	*р* и *n*
То же	Монокристалл [1]	0,1—3,0	*р* и *n*
Йодидный кремний	Поликристаллы (после осаждения)	5,0—8,0	*n*
» »	Монокристалл [1]	3,0—8,0	*р*
Кремний высокой чистоты (получен от фирмы «Сильвания электрик») [2]	Поликристаллы (после осаждения)	3,0—7,0	*n*
То же	Монокристалл [1]	0,2—6,0	*n*

1) Вытянут из кварцевого тигля.

2) Металл приготовлен восстановлением тетрахлорида кремния цинком: минимальное содержание кремния 99,85%.

полученными на основании измерений образцов из осажденного материала и монокристаллов по крайней мере четырех партий материала.

Удельное сопротивление определялось путем измерения падения напряжения вдоль образца на длине 2,54 *мм* с помощью потенциометра Лидса и Нортрупа типа 7651. Тип проводимости определялся по знаку термо-э. д. с. Эти данные показывают, что очистка кремния была достигнута, но как донорные, так и акцепторные элементы переходят в стандартном йодидном аппарате из исходного материала в конечный продукт.

В настоящей части работы не удалось получить необходимую степень очистки кремния, а также не удалось определить, какие элементы переходят в кремний в этом процессе, так как в интересующем нас интервале концентраций химический анализ является нечувствительным.

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ ТЕТРАЙОДИДА КРЕМНИЯ, ПОДВЕРГНУТОГО ФРАКЦИОННОЙ ПЕРЕГОНКЕ, В АППАРАТУРЕ С ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ЦИРКУЛЯЦИЕЙ ПАРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТЕТРАЙОДИДА КРЕМНИЯ

Тетрайодид кремния получается в результате реакции между йодом и кремнием при 700—850° в кварцевой аппаратуре, подобной той, которую применяли Шварц и Пфлюгмахер [15]. Очищенный возгонкой йод испарялся из нагреваемой колбы и в токе аргона прогонялся через реакционную трубу диаметром 25,4 *мм*, содержащую кремний высокой чистоты. Тетрайодид кремния, представляющий собой прозрачную желтую жидкость (температура плавления 122°), конденсировался в нижней части аппарата и собирался в приемной колбе. В присутствии избытка кремния йод при получении тетрайодида использовался полностью. Однако кремний при данном способе йодирования использовался только на 45—65%.

Тетрайодид кремния очень гигроскопичен и химически активен, на воздухе он постепенно принимает красный цвет.

Давление паров очищенного фракционной перегонкой тетрайодида кремния, измеренное с помощью статистического изотенископа [16], выражается уравнением

$$\lg P\,(мм) = 23{,}3809 - \frac{3{,}8627}{T} - 4{,}9934 \lg T,$$

где T — абсолютная температура, °К. Температура кипения при нормальном давлении была вычислена равной 301,5° в отличие от 290°, по данным Фриделя [17]. Плотность жидкости, измеренная

в небольшом запаянном пикнометре в интервале температур 128—243°, выражается уравнением

$$\rho = 3{,}4 - 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ (t - 120)\ г/см^3,$$

где t — температура, °С [16].

ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА ТЕТРАЙОДИДА КРЕМНИЯ

После проведения опытной работы по фракционной перегонке тетрайодида кремния в установке с 3,7 ступенями дистилляции была смонтирована колонка с 16 теоретическими тарелками для более эффективного получения металла порциями по 50 *г* для исследовательских целей и для плавки.

Колонка из прозрачного плавленного кварца длиной 1,83 *м* и диаметром 41,4 *мм* была наполнена кварцевыми кольцами Рашига диаметром 4,8 *мм* и длиной также 4,8 *мм*. С помощью обычных методов система поддерживалась адиабатической. Флегма контролировалась, причем фракции флегмы разделялись с помощью качающегося кварцевого воронкообразного флегмового делителя типа Дюпона (см. [18]), который приводился в действие управляемым электрическим реле времени. В экспериментах по дистилляции был использован коэффициент дефлегмации, равный 9 : 1. Давление в колонке регулировалось маностатом в сочетании с вакуумным насосом и током аргона из баллона.

Колонка калибровалась путем фракционной перегонки смеси бензола с 20 мол. % четыреххлористого углерода и анализа отобранных одновременно проб дистиллята и остатка с помощью рефрактометра Аббэ. Число теоретических тарелок определялось по методу Мак-Кейба и Тиле [19] и для сравнения вычислялось по уравнению Фенске [20] при среднем относительном значении коэффициента летучести, равном 1,134. Было замечено, что число теоретических тарелок возрастает с увеличением производительности колонки и изменяется от 16 до 42 при изменении производительности от 23 до 72 *мл/мин* соответственно. Поскольку турбулентность потока этой смеси при низкой пропускной способности приближается к турбулентности при дистилляции тетрайодида кремния, то для характеристики этой колонки было выбрано более умеренное число тарелок.

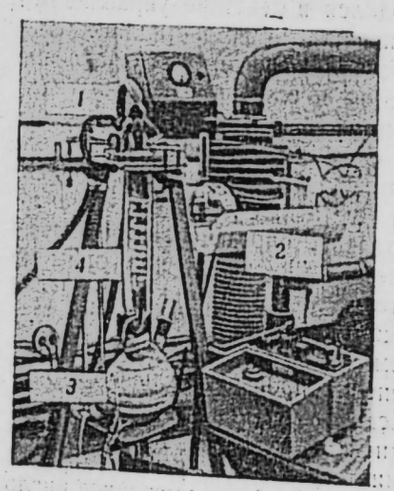
Давление при работе колонки было выбрано равным 200 *мм* рт.ст., что соответствует температуре кипения тетрайодида кремния 238,1°. В табл. 2 приведены температуры кипения и упругости паров йодидов элементов III и V групп, а также относительная летучесть α этих йодидов по отношению к тетрайодиду кремния. Эти данные указывают на то, что в соответствии с законом Рауля бор и фосфор будут скапливаться в первой фракции дистиллята, в то время как галлий, алюминий, мышьяк и индий будут оставаться в погонном

Таблица 2

Точки кипения и упругости паров йодидов элементов III и V групп периодической системы

Соединение	Точка кипения при давлении 200 *мм* рт. ст., °С	Упругость пара при 238 *мм* рт. ст.	Относительная летучесть, α	Литература
BI_3	157	1360	6,8	[16]
PI_3	169	910	4,6	[21]
GaI_3	299	36	0,18	[21]
Al_2I_6	324	24	0,12	[21]
AsI_3	336	24	0,12	[21]
SbI_3	369	11	0,06	[21]
InI_3	414	1,1	0,006	[21]

остатке. Можно ожидать, что имело место обогащение паров тетрайодида кремния фосфором в 4,6 раза и обеднение галлием в 5,5 раза на каждую эквивалентную тарелку; эти йодиды имеют упругость паров, близкую к упругости пара тетрайодида кремния.



Фиг. 5. Внешний вид аппаратуры для разложения тетрайодида кремния.

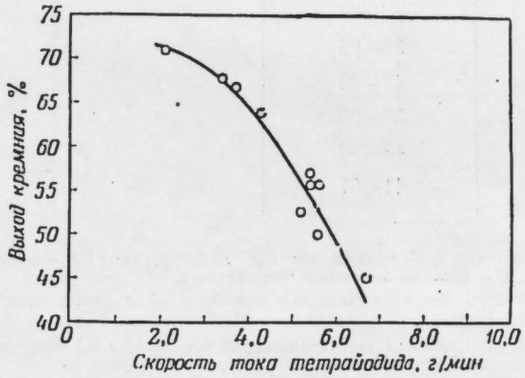
1 — электрические вводы; *2* — сборник тетрайодида и йода; *3* — колба с тетрайодидом; *4*—спираль из танталовой проволоки.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕТРАЙОДИДА КРЕМНИЯ, ПОДВЕРГНУТОГО ФРАКЦИОННОЙ ПЕРЕГОНКЕ

Термическое разложение тетрайодида кремния, подвергнутого предварительной фракционной перегонке, проводилось в аппаратуре, показанной на фиг. 5. В качестве нити применялась танталовая проволока диаметром 2,54 *мм* и длиной 915 *мм*, выполненная в форме спирали, поскольку эта форма способствует наиболее эффективному использованию объема сосуда. Ток к нити подводился через крышку с фланцем из сплава инконель с помощью молибденовых электродов. Для изоляции электродов и для создания герметичного соединения крышки с фланцем кварцевого реакционного сосуда были использованы неопреновые прокладки. Сосуд имел диаметр 70 *мм* и высоту 305 *мм*.

Сосуд соединялся с вакуумной системой и с колбой, содержащей тетрайодид кремния, с помощью переходов из матового кварца диаметром 20 *мм*. В процессе работы аппарата неразложившийся тетрайодид и свободный йод собирались в конденсаторе (при температуре 28 и 0° соответственно) и возвращались в сосуд для разложения и йодидную колбу для повторного использования.

При постоянной температуре выход кремния из данного количества тетрайодида изменялся в зависимости от скорости потока тетрайодида кремния через сосуд для разложения. При скорости потока



Фиг. 6. Выход металлического кремния в зависимости от скорости тока тетрайодида кремния при температуре нити 982°.

6,9 *г/мин* разлагалось 45% тетрайодида; при уменьшении скорости потока до 2,15 *г/мин* степень разложения повышалась до 71%. Степень разложения тетрайодида при различных скоростях потока приведена на фиг. 6. Зависимость степени разложения от скорости потока пара может быть следствием или увеличения давления, или уменьшения активной контактной поверхности.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В табл. 3 приведено удельное сопротивление и тип проводимости кремния из средней фракции подвергнутого фракционной перегонке тетрайодида. При каждой дистилляции примерно 50% всей загрузки переходило в среднюю фракцию; остальная часть поровну распределялась между первой фракцией и остатком. Удельное сопротивление и тип проводимости были также определены для кремния из первой фракции и остатка тетрайодида, полученных в процессе обработки кремния партий № 1226 и 1234 (см. табл. 3). Кремний

Таблица 3

Удельное сопротивление и тип проводимости кремния, полученного из средних фракций тетрайодида, подвергнутого фракционной перегонке

№ образца кремния	Удельное сопротивление, *ом·см*	Тип проводимости	Примечания 1)
1226 [2]	18	*p*	*SC* [3]
1234 [4]	30	»	*SC* [3]
1420 [5]	30—200	»	*SF* [6]
1422 [5]	100	»	*SC* [7]
1464 [5]	35—95	»	*PF* [6]
1477 [5]	40—80	»	*SF* [6]
1479 [5]	37—98	»	*PF* [6]
1481 [5]	40—80	»	*PF* [6]
1486 [5]	44—51	»	*PF* [6]

1) *S* — монокристалл; *P* — крупнозернистый поликристалл; *F* — получен по методу плавающей зоны; *C* — получен по методу Чохральского.
2) Применялся SI, J_4 дистиллированный в колонке с 3,7 теоретическими тарелками.
3) Приготовлен Хорном.
4) Применялся SI, J_4 дважды дистиллированный в колонке с 3,7 теоретическими тарелками.
5) Применялся SI, J_4 дистиллированный в колонке с 16 теоретическими тарелками.
6) Приготовлен Кеком.
7) Приготовлен Шеклером.

из остатка партии № 1226 имел сопротивление 0,2 *ом·см* и проводимость *n*-типа, в то время как материал из первой фракции имел сопротивление 8 *ом·см* и проводимость *p*-типа. Аналогичные значения для кремния партии № 1234 из первой фракции и остатка тетрайодида были соответственно: удельное сопротивление 10 и 7 *ом·см* и проводимость *p*-типа.

Выводы

1. Было обнаружено, что скорость осаждения кремния в стандартной йодидной аппаратуре зависит от ряда факторов: при определенном количестве введенного йода скорость достигает максимума, а затем с дальнейшим увеличением количества йода скорость уменьшается; скорость также достигает максимума при определенной температуре сосуда и, наконец, непрерывно возрастает с повышением температуры нити вплоть до самого наивысшего исследованного значения (1040°).

2. Удельное сопротивление и тип проводимости кремния, полученного в стандартной йодидной аппаратуре, показывают, что при

йодидном процессе примеси элементов III и V групп переносятся в йодидный материал.

3. Кремний, полученный из тетрайодида, подвергнутого фракционной перегонке, имеет удельное сопротивление более высокое, чем материал, полученный стандартным методом, откуда следует, что тетрайодид очищается при фракционной перегонке. Исследования по удалению примесей и их сегрегации продолжаются, но указать предельную степень очистки, достигаемую данным методом, пока еще нельзя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Becket F. M., U. S. Pat. 1386227, August 2, 1951.
2. Tucker N. P., *J. Iron Steel Inst.* (*London*), 15, 412 (1927).
3. Scaff J. H., U. S. Pat. 2402582, June 25, 1946.
4. Lyon D. W., Olson C. M., Jerkis E. D., *J. Electrochem. Soc.*, 96, 359 (1949).
5. Van Arkel A. E., *Metallwitschaft*, 13, 405, 511 (1934).
6. Hölbling R., *Z. angew. Chem.*, 40, 655 (1927).
7. Berzelius J. J., *Ann. Phys.*, Ser. II, 1, 169 (1824).
8. Wartenberg H., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 265, 186 (1951).
9. Stock A., Somieski C., *Ber.*, 49, 111 (1916).
10. Van Arkel A. E., de Boer J. H., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 141, 289 (1924).
11. Campbell I. E., Jaffee R. Y., Blocher J. M., Jr., Gurland J., Gonser B. W., *J. Electrochem. Soc.*, 93, 271 (1948); см. сб. «Титан», 3 («Химическая технология и металлургия титана», часть первая), Издательство иностранной литературы, стр. 111—116, 1954.
12. Litton F. B., *J. Electrochem. Soc.*, 98, 488 (1951).
13. Torrey H. C., Whitmer C. A., Crystal Rectifiers, p. 64—67 (Radiation Laboratory Series 15), McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1948.
14. Quill L. L. (Editor), The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, Paper 6, p. 76, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1950.
15. Schwarz R., Pflugmacher A., *Ber.*, 75B, 1062 (1942).
16. Andersen H. C., Belz L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4828 (1953).
17. Friedel C., *Liebigs Ann. Chem.*, 149, 96 (1868).
18. Carter A. S., Johnson F. W., U. S. Pat. 2251185, July 29, 1941.
19. Perry J. H., Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1950.
20. Fenske M. P., *Ind. Eng. Chem.*, 24, 482 (1932).
21. Rossini F. D., Wagmann D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I., Cir. № 500, National Bureau of Standards, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1952.

УДАЛЕНИЕ БОРА ИЗ КРЕМНИЯ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ ВОДОРОДОМ, СОДЕРЖАЩИМ ПАРЫ ВОДЫ [1]

Тойерер

Бор можно удалить из жидкого кремния обработкой водородом, содержащим пары воды. Этот метод в сочетании с зонной очисткой позволяет получить кремний более высокой чистоты, чем при каком-либо другом методе.

Даже кремний наивысшей чистоты, пригодный для использования в полупроводниковых приборах, содержит значительные количества доноров и акцепторов, обычно алюминий, фосфор и бор. Алюминий и фосфор можно удалить из кремния методом зонной очистки [1], широко применяемым для очистки германия. Удаление бора является, однако, более трудной проблемой. Коэффициент распределения бора в кремнии равен приблизительно 0,8, так что хотя зонная очистка и возможна, но она не очень эффективна при любом приемлемом числе проходов. Было, однако, найдено, что бор можно эффективно удалять из кремния обработкой жидкой зоны водородом и парами воды. Методом зонной очистки в сочетании с обработкой водородом, содержащим пары воды, из кремния *n*-типа с удельным сопротивлением 40 *ом·см* был получен кремний *p*-типа с удельным сопротивлением 3000 *ом·см*. Исходный материал содержал бор и фосфор в количестве примерно 10^{14} атомов в 1 $см^3$. После очистки концентрация бора и фосфора составляла $4{,}3 \cdot 10^{12}$ и $3 \cdot 10^{11}$ атомов в 1 $см^3$ соответственно, по результатам измерений эффекта Холла при низкой температуре.

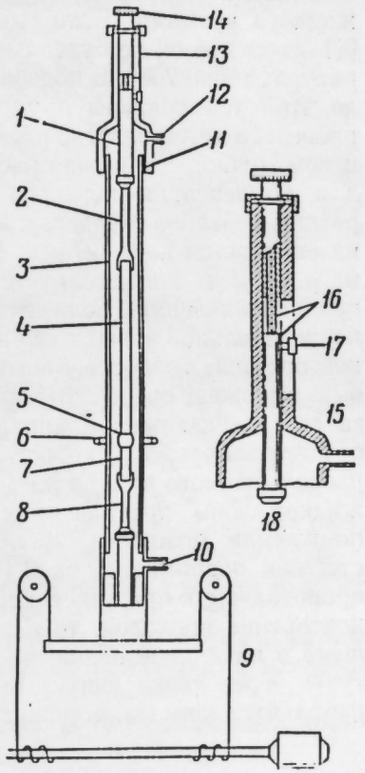
Кроме исследования по удалению бора, которое будет детально рассмотрено ниже, было изучено влияние паров воды на удаление фосфора и алюминия из кремния. Было найдено, что обработка водородом, содержащим пары воды, понижает концентрацию алюминия на 16%, но этот эффект гораздо меньше эффекта, достигаемого зонной очисткой, вследствие благоприятного коэффициента распределения (0,003) алюминия в кремнии. Фосфор из кремния нельзя удалить обработкой водородом, содержащим пары воды.

Бестигельная плавка

Удаление бора обработкой водородом, содержащим пары воды, было детально изучено в сочетании с методом плавки, в котором жидкая зона кремния, удерживаемая поверхностным натяжением

[1] Theuerer H. C., *J. Metals*, 8, 10, 1316—1319 (1956).

между твердыми частями кремниевого стержня, перемещается вдоль этого стержня. Такой метод устраняет нежелательные побочные реакции. Аппаратура для бестигельной плавки показана схематически на фиг. 1. Основной частью этой аппаратуры является кварцевая трубка с толщиной стенки 1,6 *мм*, наружным диаметром 19 *мм* и длиной 560 *мм*. Концы этой трубки с помощью пиценна соединяются с латунными крышками. В нижней части трубки имеется отверстие для выпуска водорода и зажимной патрон для монтажа кварцевого держателя, который оканчивается углублением для закрепления затравки кремния. Снизу присоединяется также механизм привода, позволяющий перемещать вниз всю конструкцию, связанную с образцом, с контролируемой скоростью в пределах 1,27—5,08 *мм/мин*. В верхней части аппаратуры имеется ввод водорода и стержень, соединенный с винтовым механизмом для вертикальной регулировки верхнего крепления образца. Стержень снабжен кварцевым держателем; в нем имеется углубление, в котором с помощью кварцевого порошка, смешанного для связки с силикатом натрия, закрепляются стержни кремния, подлежащие обработке. Этот метод поддержки зоны был разработан в лаборатории «Белл телефон» независимо от других исследователей и аналогичен методу, описанному Кеком [2] и Эмейсом [3].



Фиг. 1. Аппаратура для бестигельной плавки.

1 — металлический держатель; *2* — кварцевый держатель; *3* — кварцевая трубка; *4* — кремниевый образец; *5* — расплавленная зона; *6* — высокочастотный индуктор; *7* — затравка; *8* — кварцевый держатель; *9* — опускающий механизм; *10* — выпуск водорода; *11* — пиценновое уплотнение; *12* — впуск водорода; *13* — металлическая головка; *14* — винтовой механизм для регулировки зоны; *15* — детали верхней части аппаратуры; *16* — держатель; *17* — стопор (предохраняет держатель от вращения); *18* — зажимной патрон.

При проведении экспериментов труба непрерывно омывалась влажным или сухим водородом со скоростью тока 1 *л/мин*. Водород, который применялся в нашем исследовании, был очищен пропусканием над палладированным алундом для удаления кислорода и через активированный древесный уголь при температуре жидкого азота для удаления паров воды и других конденсируемых газов. Водород насыщался парами воды и перего-

нялся через конденсор, в котором поддерживалась постоянная температура.

У затравочного конца стержня с помощью прямой индукции от генератора, работающего на частоте 5 *Мгц*, создавалась зона жидкого кремния. Если удельное сопротивление кремния больше 0,1 *ом·см*, то он не будет нагреваться за счет индукции при температурах ниже 700°. В подобном случае необходимо нагреть кремний до этой температуры другими методами. Это может быть легко проведено путем нагрева пламенем горелки Бунзена того места кварцевой трубки, где нужно расплавить кремний. После расплавления для компенсации переноса вещества [4], получающегося из-за разницы объемов твердого и жидкого кремния, верхняя часть стержня опускается на 0,127 *мм*. В результате этого увеличивается диаметр зоны и компенсируется уменьшение объема, получающееся при расплавлении. Если этого не сделать, то после затвердевания первоначальной зоны на образце образуется шейка; так как процесс повторяется, то после многократных проходов это явление может быть выражено очень сильно. Затем зона перемещается вдоль образца за счет передвижения аппаратуры через индукционную катушку с контролируемой скоростью. Когда зона доходит до уровня, расположенного на 25,4 *мм* ниже верхнего держателя, перемещение жидкой зоны прекращается и она затвердевает при медленном понижении мощности. В процессе затвердевания верхняя часть стержня поднимается на 0,127 *мм* для компенсации расширения, происходящего при кристаллизации. Если необходимо многократное повторение проходов, то нагретая зона может быть вновь перемещена в начальное положение путем постепенного подъема аппаратуры через работающую индукционную катушку. Затем первоначальную зону вновь можно расплавить и повторить весь процесс.

Получение кремния

Кремний, использованный в настоящих опытах, был получен осаждением на танталовой ленте путем восстановления тетрахлорида кремния водородом. Для получения кремния с присадкой бора или фосфора к тетрахлориду кремния добавлялся треххлористый бор или треххлористый фосфор. Если нужно было ввести алюминий, то небольшое количество этого элемента добавлялось в первоначальную зону кремния. Поскольку алюминий имеет небольшой коэффициент распределения в кремнии, то при перемещении зоны вдоль образца содержание алюминия в жидкости изменяется мало, и в итоге получается довольно равномерный состав в кристаллизующейся твердой фазе.

В середине осажденного стержня кремния, полученного восстановлением водородом, имеется слой тантала, который должен быть удален. Для этой цели стержни разрезались вдоль центральной оси,

чтобы вскрыть тантал. Затем последний удалялся растворением в плавиковой кислоте; кремний травился далее в смеси азотной и плавиковой кислот. В наших экспериментах заготовка для зонной плавки состояла из четырех соединенных вместе стержней.

Удаление бора обработкой водородом, содержащим пары воды

Для изучения степени удаления бора обработкой водородом, содержащим пары воды, было исследовано изменение удельного сопротивления легированных бором образцов кремния после различных обработок. Удельное сопротивление кремния зависит от концентрации бора в соответствии с уравнением

$$C = \frac{1}{\rho e \mu},$$

где C — концентрация бора в атомах на 1 $см^3$, ρ — удельное сопротивление в *ом·см*, e — заряд электрона в кулонах, а μ — подвижность в $см^2 в^{-1} сек^{-1}$. Так как значения подвижности известны [5], то содержание бора может быть определено из этого уравнения. В наших исследованиях были изучены зависимость степени очистки от времени обработки и влияние концентрации паров воды на реакцию. При исследовании временной зависимости реакции легированный бором кремний был последовательно обработан следующим образом.

1. Первоначальный проход зоны в атмосфере сухого водорода при скорости перемещения 2,54 *мм/мин* для получения исходной характеристики образца.

2. Перемещение зоны в атмосфере водорода, насыщенного парами воды при 0°. К концу процесса пары воды были удалены.

3. Проход зоны при скорости перемещения 2,54 *мм/мин* в атмосфере сухого водорода.

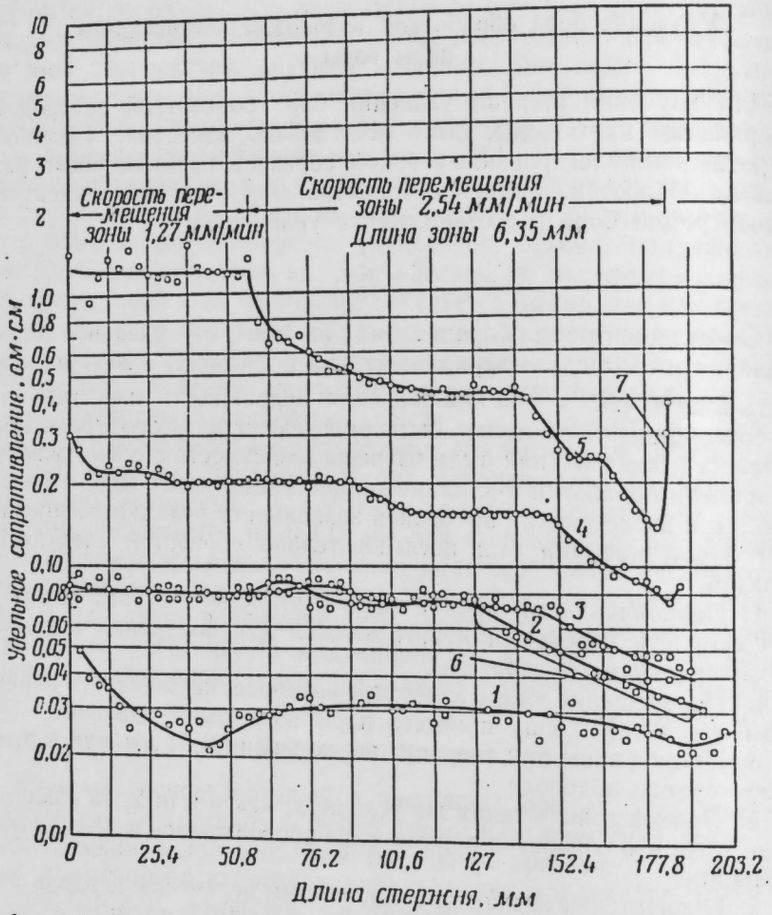
4. Проход зоны в таких же условиях, как и в п. 2, за исключением того, что обработка парами воды продолжалась в течение всей операции.

5. Окончательный проход зоны, причем перемещение вдоль первых 63,5 *мм* осуществлялось со скоростью 1,27 *мм/мин*, а вдоль остальной части стержня перемещение продолжалось с прежней скоростью 2,54 *мм/мин*.

Результаты измерений удельного сопротивления, которые проводились после каждого из указанных выше режимов обработки, даны на фиг. 2. На основании этих данных можно сделать следующие выводы.

1. Обработка влажным водородом уменьшает концентрацию бора в кремнии. Когда к концу первого прохода в атмосфере влажного водорода (кривая 2) пары воды были удалены из газа, удаление

бора из жидкой зоны приостановилось. С этого момента удельное сопротивление постепенно падает, приближаясь к первоначальному значению. Этот «хвостовой» эффект получается вследствие того, что жидкая зона в момент, предшествующий удалению паров воды,



Фиг. 2. Удельное сопротивление кремния после последовательных обработок водородом, содержащим пары воды.

1 — сухой H_2; *2* — H_2, насыщенный H_2O при 0°; пары воды удалены во время последнего этапа операции (6); *3* — сухой H_2; *4* — H_2, насыщенный H_2O при 0°; *5* — H_2, насыщенный H_2O при 0°; скорость перемещения зоны указана на графике; последняя зона поддерживалась в жидком состоянии в течение 4 мин. (7).

была чище, чем следующий далее материал, питающий жидкую зону. После удаления паров воды примеси из этого более загрязненного материала переходят в жидкость и концентрация бора в жидкой зоне постепенно возрастает, что приводит к увеличению концентрации бора в кристаллизующейся твердой фазе. Поэтому подобный эффект должен привести к постепенному падению удельного сопротивления. Когда в зоне вновь устанавливается стационарное состояние, образующаяся твердая фаза и исходный материал будут иметь одинаковый состав, а отсюда и одинаковое сопротивление.

2. Удаление бора парами воды является необратимым процессом, поскольку последующая обработка в атмосфере сухого водорода не приводит к сколько-нибудь значительным изменениям сопротивления.

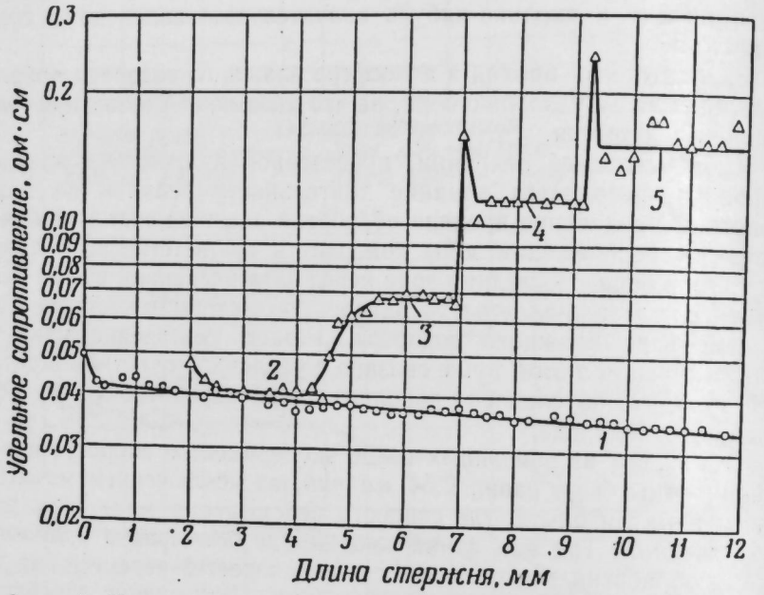
3. Повторный проход в атмосфере влажного водорода приводит к дальнейшему удалению бора, на что указывает увеличение сопротивления кремния.

4. В последней операции, проведенной в атмосфере влажного водорода, выявляется влияние длительности реакции на эффект очистки. Увеличение времени обработки вдвое за счет уменьшения скорости перемещения зоны приводит к соответственно большему удалению бора. Последняя зона перед затвердеванием в этом эксперименте поддерживалась в расплавленном состоянии в течение 4 мин. в атмосфере влажного водорода. Резкое увеличение удельного сопротивления в этой точке связано с усиленной очисткой в последней зоне, что обусловлено дополнительной обработкой в атмосфере влажного водорода.

В каждом из описанных выше экспериментов скорость перемещения зоны была равна 2,54 *мм/мин*, за исключением начальной части в пятом опыте, где скорость перемещения зоны была равна 1,27 *мм/мин*. Так как длина зоны всегда была равна 6,35 *мм*, то время обработки для указанных выше скоростей перемещения зоны составляло 2,5 и 5 мин. соответственно. Приращение сопротивления в зависимости от времени обработки (см. фиг. 2) приводит к выводу, что скорость удаления бора пропорциональна его концентрации.

Для определения влияния концентрации паров воды на скорость удаления бора из кремния сначала были измерены свойства второго образца, содержащего бор, после прохода одной зоны в атмосфере сухого водорода. Результаты измерения удельного сопротивления по длине этого образца указывают, что концентрация бора составляет примерно $1 \cdot 10^{18}$ *атом/см*^{3}. Второй проход вдоль образца был начат при скорости перемещения 1,27 *мм/мин* в атмосфере сухого водорода. После того как зона прошла приблизительно $^1/_4$ часть длины образца, в водород были введены пары воды с парциальным давлением 0,94 *мм* рт. ст. Когда были пройдены половина и три четверти длины образца, давление паров воды было увеличено до 4,6 и 9,8 *мм* рт. ст. соответственно. На фиг. 3 приведены результаты измерения сопротивления как функции длины образца. Из этих данных сразу же становится ясно, что количество удаленного бора возрастает с увеличением концентрации паров воды в водороде.

Пики на кривой в начале третьего и четвертого этапов обработки связаны с усиленной очисткой в начальных зонах, соответствующих этим этапам. Усиленная очистка происходила потому, что эти начальные зоны, прежде чем начиналось их перемещение, поддерживались неподвижными в течение 5 мин. для установления равновесия в системе при новой концентрации паров воды.



Фиг. 3. Удельное сопротивление кремния при различных концентрациях паров воды в водороде.

1 — первоначальный проход зоны, сухой водород; *2* — сухой H_2; *3* — $H_2 + H_2O$ (0,94 *мм* рт. ст.), насыщение при —18°; *4* — $H_2 + H_2O$ (4,6 *мм* рт. ст.), насыщение при 0°; *5* — $H_2 + H_2O$ (9,8 *мм* рт. ст.), насыщение при +11°.

Из кривых удельного сопротивления (фиг. 2 и 3) было вычислено количество бора, остающегося в образце после каждой обработки. Анализ данных, полученных в опытах по удалению бора при варьировании времени обработки и концентрации паров воды, приводит к выводу, что

$$\lg \frac{B}{B_0} = -kt\sqrt{p}, \qquad (1)$$

где B — концентрация бора после обработки, B_0 — исходная концентрация бора, p — парциальное давление паров воды, введенных в систему, в *мм* рт. ст., t — время обработки в мин., а k — скоростной множитель.

Приведенное выше выражение приводит к мысли, что реакция удаления бора включает гетерогенную реакцию, протекающую на

поверхности расплавленного кремния. При этом процессе происходит окисление бора и кремния и испарение продуктов окисления, которые конденсируются на стенках трубки. Окисление бора было установлено химическим анализом, который показал присутствие боратов в конденсате на стенках. Поскольку реакция происходит на поверхности кремния, скорость изменения концентрации бора должна зависеть от отношения поверхности к объему жидкого кремния, если допустить, что концентрация бора равномерна в жидкой зоне. В описанных выше опытах площадь поверхности и объем жидкой зоны поддерживались постоянными и были равны 1,01 $см^2$ и 0,129 $см^3$ соответственно. Если учесть зависимость поверхности от объема, то уравнение (1) принимает вид

$$\lg \frac{B}{B_0} = -0{,}013 \frac{A}{V} t\sqrt{p}, \qquad (2)$$

где A — площадь поверхности жидкого кремния в $см^2$ и V — объем жидкого кремния в $см^3$.

Приведенное выше уравнение позволяет оценить зависимость количества удаленного бора от изменения указанных выше параметров. Особенно большое значение имеет отношение поверхности к объему, которое должно поддерживаться максимальным при разработке процессов, включающих эту реакцию. Удаление бора с помощью влажного водорода можно проводить также в тигле, пропуская газовую смесь над поверхностью кремния или продувая газ через расплав. Применялись также инертные газы, например гелий, или одни лишь водяные пары. Однако было найдено, что водород, содержащий пары воды, действует наиболее эффективно.

Заключение

Показано, что бор можно эффективно удалить из кремния обработкой водородом, содержащим небольшие количества паров воды. Эффективность удаления возрастает как с увеличением времени обработки, так и концентрации водяных паров. Обычно использовался водород, насыщенный парами воды при 0°. Мы избегали насыщать водород парами воды при температурах выше 10° во избежание возможного окисления поверхности кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pfann W. G., *AIME Trans.*, 194, 747 (1952); *J. Metals* (July 1952).
2. Keck P., Golay M., *Phys. Rev.* 89, 1297 (1953).
3. Emeis R., *Z. Naturforschung*, 9*a*, 67 (1954).
4. Pfann W. G., *AIME Trans.*, 197, 1441 (1953); *J. Metals* (November 1953).
5. Morin F. J., Maita J. P., *Phys. Rev.* 96, 28 (1954).

III. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ. ЗОННАЯ ПЛАВКА КРЕМНИЯ

БЕСТИГЕЛЬНАЯ ПЛАВКА КРЕМНИЯ[1])

Кек

Поверхностное натяжение расплавленного кремния равно 720 *дин/см* [1]. Благодаря этому сравнительно высокому значению зона расплавленного кремния может стабильно удерживаться между двумя вертикально расположенными в одну линию стержнями из кремния, закрепленными на концах, что позволяет обойтись без тигля для расплава. Форма такого жидкого слоя, который мы назвали плавающей зоной [2], описывается уравнением Лапласа:

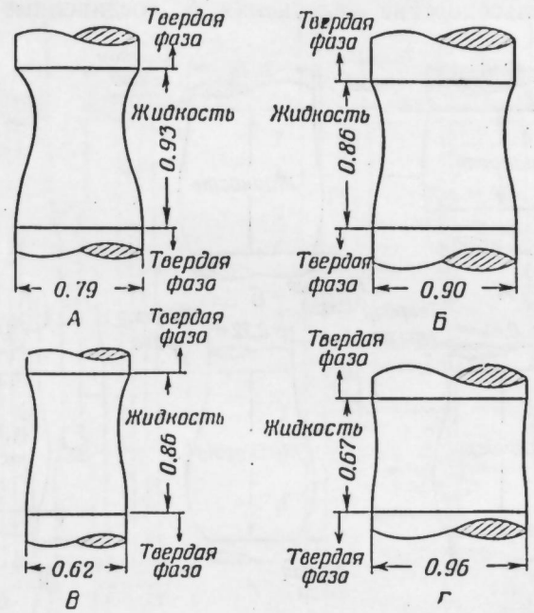
$$p=\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right),$$

где p — разница давлений на поверхности жидкости в любой точке, R_1 и R_2 — основные радиусы кривизны в этой точке, γ — поверхностное натяжение жидкости. Решение этого уравнения дает семейство кривых с давлением внутри жидкой зоны в качестве параметра. Используя эти кривые, были определены стабильные формы плавающих зон для различных поперечных сечений поддерживающих стержней. Эти результаты были недавно опубликованы в работе [3]. Было найдено, что жидкие зоны кремния можно поддерживать в стабильном состоянии между стержнями цилиндрической формы приблизительно до диаметра 1 *см*. Жидкую зону можно перемещать вдоль оси стержня, расплавляя новые порции кремния впереди зоны и оставляя позади перекристаллизованный кремний. Для получения методом вертикальной зонной плавки перекристаллизованного стержня постоянного диаметра необходимо, чтобы касательная к границе жидкость — твердая фаза с затвердевающей стороны подвижной расплавленной зоны была вертикальна. Соответствующие формы жидкой зоны кремния при ее перемещении вверх или вниз показаны на фиг. 1 и 2.

При разработке метода плавающей зоны прежде всего была решена задача расплавления кремния в атмосфере гелия или аргона за счет нагрева излучением от вольфрамовой спирали, окружающей

[1]) Кек P. H., *Physica*, 20, № 11, 1059—1065 (1954).

короткий участок слитка. Использованная при этом аппаратура схематически показана на фиг. 3. Нагревательный элемент, окружающий кремниевый стержень в описанной выше установке, может быть источником загрязнения примесями, так как давление

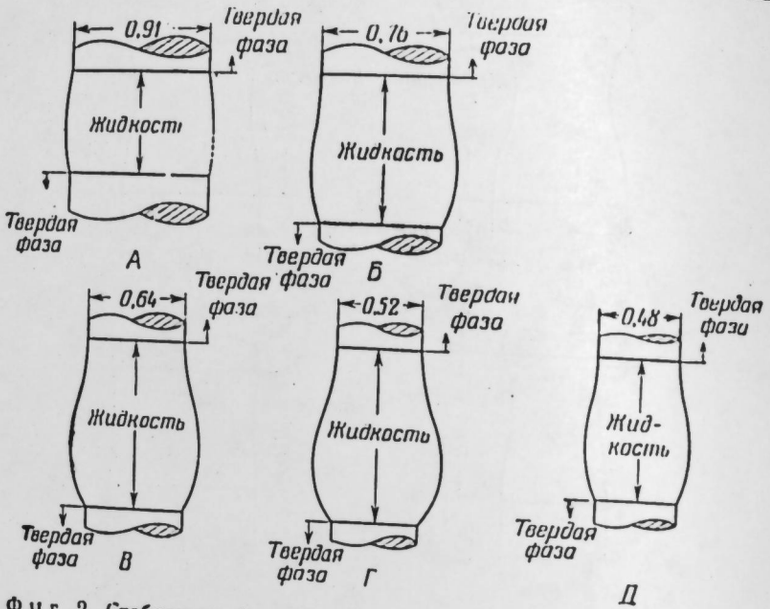


Ф и г. 1. Стабильные формы плавающих зон кремния с вертикальной касательной к низшей точке зоны.

Все размеры даны в сантиметрах.

паров вольфрама при тех высоких температурах, до которых нужно нагреть спираль (2000—2200°) для расплавления кремния, является уже заметной величиной. По этой причине была разработана и смонтирована усовершенствованная установка, в которой из плавильной камеры был полностью удален нагревательный элемент. Кроме того, исходя из опыта работы с первоначальным аппаратом, в новую установку был внесен ряд других усовершенствований. Поскольку помещать нагревательный элемент внутри плавильной камеры нежелательно, был выбран высокочастотный индукционный нагрев кремния, при котором индукционная катушка располагается концентрично с кремниевым стержнем снаружи кварцевого цилиндра. Схематический чертеж установки показан на фиг. 4. Плавильная камера *1* устанавливается в фиксированном положении на поперечной рейке стальной рамы *2*. Она состоит из сменной кварцевой трубы длиной 250 *мм*, установленной между водоохлаждае-

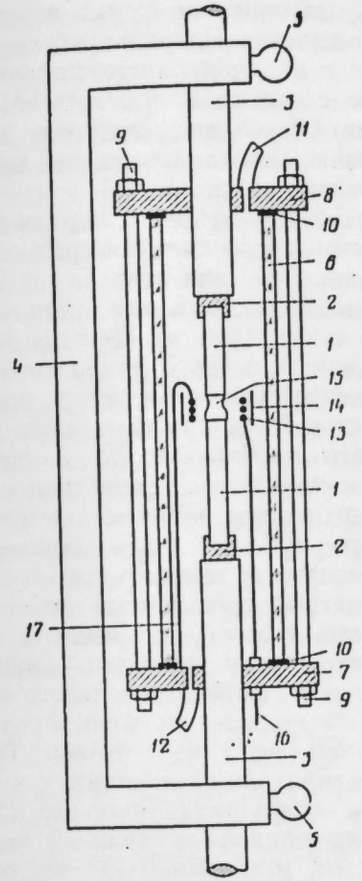
мыми плитами *3* с применением вакуумных резиновых уплотнений. Кремниевый образец закрепляется в патроне вольфрамовыми зажимными штифтами *4*; патроны вмонтированы в водоохлаждаемые трубы *5* из нержавеющей стали. Эти трубы пропущены через вакуумные вильсоновские уплотнения *6*, соединенные с помощью



Ф и г. 2. Стабильные формы плавающих зон кремния с вертикальной касательной к верхней точке зоны.

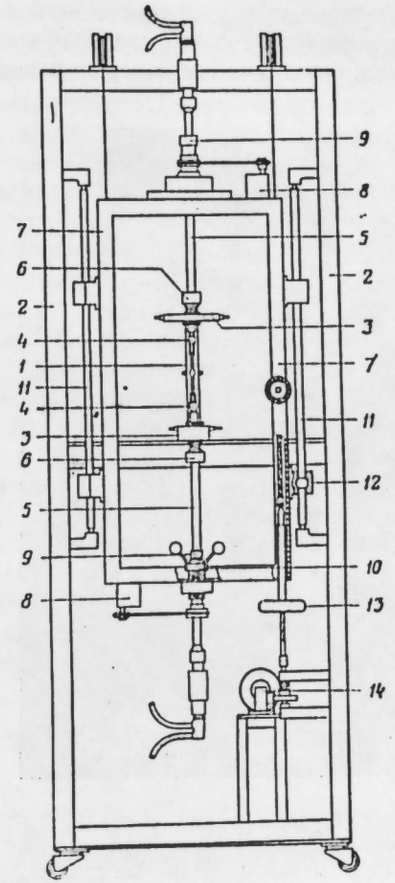
Все размеры даны в сантиметрах.

коротких металлических сильфонов с плитой *3*. Обе трубы *5* пропущены через латунные подшипники в подвижной раме *7* и могут независимо друг от друга вращаться с помощью ременной передачи от небольших синхронных моторов *8* через редукторы. Каждую трубу можно установить вручную вдоль оси стержня после освобождения зажимной нейлоновой муфты *9*. Кроме того, можно проводить тонкую регулировку нижней трубы в вертикальном направлении путем вращения винта, на котором сидит опорная нарезная муфта *10*. Верхняя трубка *5* изолирована от рамы бакелитовой втулкой, в то время как нижняя труба заземлена через раму. Вся рама *7* вместе с держателями образца может перемещаться в вертикальном направлении по двум цилиндрическим направляющим *11* на четырех шарикоподшипниках *12*. Подвесные грузы служат для уравновешивания рамы, которая перемещается со скоростью до 6 *мм/мин* при помощи штурвала *13* или мотора *14* с регулируемым числом оборотов. Раму, кроме того, можно отсо-



Ф и г. 3. Схема первой установки для плавки методом плавающей зоны.

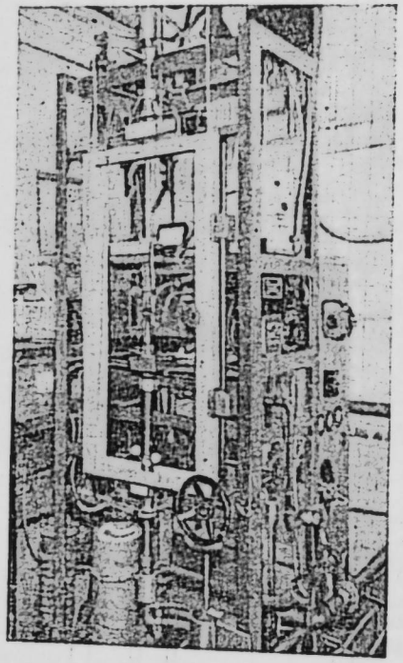
1 — образец кремния; *2* — держатели образца; *3* — водоохлаждаемые трубы; *4* — соединительный кронштейн; *5* — барашковые винты; *6* — кварцевый цилиндр; *7* — опорная плита; *8* — верхняя плита; *9* — стягивающие стержни; *10* — уплотнение; *11* — отвод газа; *12* — ввод газа; *13* — нагревательная спираль; *14* — отражательный экран; *15* — жидкая зона; *16* — изолированный ввод; *17* — заземленный ввод.



Ф и г. 4. Схема усовершенствованной установки для плавки методом плавающей зоны.

1 — плавильная камера; *2* — стальная рама; *3* — водоохлаждаемые плиты; *4* — зажимные патроны с вольфрамовыми штифтами; *5* — водоохлаждаемые трубки из нержавеющей стали; *6* — вильсоновское уплотнение; *7* — подвижная рама; *8* — синхронные моторы с редуктором; *9* — нейлоновая муфта; *10* — опорная нарезная муфта; *11* — цилиндрические направляющие; *12* — шарикоподшипники; *13* — штурвал; *14* — мотор с переменным числом оборотов.

единить от системы приводов поворотом рукоятки, разъединяющей нарезную муфту от приводного вала, позволяя тем самым перемещать раму вручную в любое нужное положение. Плавильную камеру можно эвакуировать через отверстие в опорной плите, соединенное с системой высокого вакуума. Общий вид установки для плавки методом плавающей зоны показан на фиг. 5.



Фиг. 5. Общий вид установки с высокочастотным генератором для плавки методом плавающей зоны.

Для эффективного индукционного нагрева кремния требуется применять значительно более высокие частоты, чем для металлических образцов. Поэтому был специально сконструирован высокочастотный генератор мощностью 5 *квт* для получения частоты приблизительно 3 *Мгц*. Так как удельное сопротивление сверхчистого поликристаллического кремния при комнатной температуре высоко, трудно начинать индукционный нагрев. Было найдено, что индукционную плавку кремния удобно начинать с предварительного нагрева стержня кремния проходящим через него током. Так как приходится начинать с кусков мелкокристаллического кремния длиной по крайней мере 10 *мм*, начальный этап состоит в последовательной сварке нескольких таких кусков с образованием стержня неправильной формы. При сварке два расположенных рядом куска помещаются в центр индукционной катушки и сплавляются. После получения стержня неправильной формы достаточной длины около одного конца слитка создается стабильная подвижная зона. Жидкая зона медленно перемещается вдоль стержня, расплавляя новые порции кремния впереди зоны и оставляя позади перекристаллизованный кремний. Зону можно перемещать или снизу вверх, или сверху вниз. Затем процесс повторяется, причем подвижная зона все время перемещается в одном и том же направлении. После каждого прохода монокристаллическая часть растет, и после нескольких проходов получаются монокристаллы длиной до 10 *см*. Было найдено, что вдоль оси стержня лежат направления [111] и [100]. Монокристаллы получаются легче, если с одной стороны

используется затравка и если начальная плавающая жидкая зона создается в месте соединения затравки с поликристаллическим кремнием. Плавающая зона затем перемещается вдоль поликристаллической массы, а из затравки растет монокристалл.

В большинстве образцов после многократной зонной плавки в одном направлении наблюдалась эффективная очистка. Были получены монокристаллы, все без исключения обладающие проводимостью *p*-типа с удельным сопротивлением до нескольких сотен *ом·см*. Мы полагаем, что в этих кристаллах в основном остается бор, который не может быть эффективно удален зонной плавкой.

Для применения метода плавающей зоны необходимо иметь кремний в форме стержней или по крайней мере кусков, которые можно сварить вместе для получения стержня неправильной формы. В том случае, когда в качестве исходного материала имеется лишь порошок, его можно гидростатически спрессовать в стержень без применения какого-либо связующего вещества [4]. Из таких прессованных стержней можно затем получить монокристалл кремния с помощью установки для плавки методом плавающей зоны.

В заключение следует отметить три важных преимущества метода плавающей зоны: 1) устранение попадания в расплав примесей из тигля или из нагревательного элемента; 2) возможность применения этого метода для материалов с точками плавления, даже более высокими, чем у кремния; 3) получение монокристаллов из сравнительно небольших количеств исходного материала.

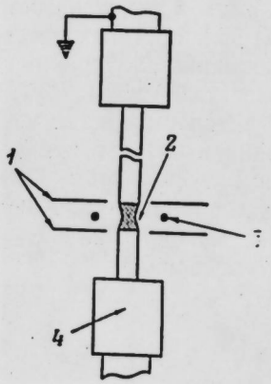
ЛИТЕРАТУРА

1. Keck P. H., van Horn W., *Phys. Rev.*, 91, 512 (1953).
2. Keck P. H., Golay M. J. E., *Phys. Rev.*, 89, 1297 (1953); Keck P. H., van Horn W., Soled J., McDonald A., *Rev. Sci. Instruments*, 25, 331 (1954); Emeis R., *Z. Naturforschung*, 9a, 67 (1954); Müller S., *Z. Naturforschung*, 9b, 504 (1954).
3. Keck P. H., Green M., Polk M. L., *J. appl. Phys.*, 24, 1479 (1953).
4. Blackburn A. R., Shevlin T. S., *J. Am. Cer. Soc.*, 34, 237 (1951).

ПЛАВКА ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПОДВИЖНОЙ ЗОНОЙ, РАСПЛАВЛЯЕМОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ [1])

Дэвис, Калверли, Левер

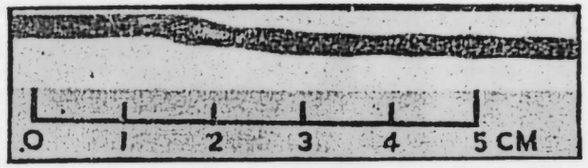
Метод плавки вертикально расположенного стержня подвижной зоной в применении к кремнию был впервые описан Кеком и Голеем [1].[2]) При этом методе отсутствие тигля имеет то преимущество, что исключаются загрязнения, связанные с применением тиглей. Многократно перемещая расплавленную зону вдоль образца, можно очистить материал от тех примесных атомов, которые имеют резко различные растворимости в жидкой и твердой фазах. Так как при последовательных проходах увеличивается размер зерен образца, то в результате этого процесса часто получаются монокристаллы. Кроме того, можно использовать затравку для выращивания кристаллов с определенной ориентацией. Этот метод был с успехом применен к кремнию [2—4], причем зона нагревалась или высокочастотным полем, или за счет излучения от короткого цилиндрического тугоплавкого металлического нагревателя. Форма и стабильность подвижной зоны была в общем случае рассмотрена Кеком, Грином и Полком [6].



Фиг. 1. Типичная установка для плавки подвижной зоной, расплавляемой электронной бомбардировкой.

1 — фокусирующие экраны; *2* — расплавленная зона; *3* — вольфрамовая нить накала; *4* — зажим.

Недавно для получения стабильных подвижных зон авторами статьи была применена электронная бомбардировка. Этот метод нагрева имеет преимущества в отношении простоты работы и может быть легко применен ко многим тугоплавким материалам. На фиг. 1 схематично показана типичная экспериментальная установка. Твердый стержень закрепляется в зажимах в непрерывно эвакуируемой камере, и электроны из накаленной петлеобразной нити из чистого вольфрама устремляются к стержню за счет поля в несколько киловольт, образуя расплавленную зону. Можно установить фокусирующие экраны у катода или ниже его для того, чтобы контролировать длину бомбардируемой зоны. Расплавленную зону можно перемещать вдоль стержня за счет относительного перемещения стержня и устройства, в котором крепится нить накала. Этим способом можно легко получить расплавленные зоны в таких материалах, как кремний и никель, а также во многих других тугоплавких материалах. Например, путем нескольких проходов подвижной зоны вдоль вольфрамовых и рениевых (точка плавления 3160°) стержней диаметром 0,4 *мм* были получены монокристаллы в несколько сантиметров длиной (фиг. 2). В большинстве



Фиг. 2. Монокристалл вольфрама, выращенный подвижной расплавленной зоной, перемещающейся вдоль твердого стержня.

случаев необходима мощность менее 1 *квт*, которая может быть обеспечена источником тока, дающим несколько десятых ампера при нескольких киловольтах.

Некоторые расплавленные материалы при температуре плавления имели давление паров в несколько десятых микрона ртутного столба, однако, кроме напыления на стенки, не было замечено никаких осложнений. (Этот метод может быть успешно модифицирован для получения покрытий путем вакуумного напыления.)

Загрязнение образца вольфрамом, испаряющимся с нити накала, можно сделать ничтожно малым путем снижения температуры нити и увеличения напряжения поля для сохранения мощности или путем расположения нити под небольшим углом с образцом. В некоторых случаях вольфрамовую нить можно заменить нитью из материала самого образца.

Этот метод позволяет не только осуществить зонную очистку и выращивание монокристаллов многих тугоплавких металлов и соединений, но приводит также к полному обезгаживанию этих металлов и соединений вследствие того, что плавка происходит в вакууме. Обычно для осуществления нагрева бомбардировкой необходимо, чтобы образец обладал небольшой электропроводностью. Однако мы с успехом плавили даже стержень из окиси алюминия, нанося на поверхность соответствующее вещество для получения достаточной начальной проводимости.

---

[1]) Davis M., Calverly A., Lever R. F., *J. Appl. Phys.*, 27, № 2, 195—196 (1956).

[2]) Описание зонной плавки см. также в работе [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Keck P. H., Golay M. J. E., *Phys. Rev.*, 89, 1297 (1953).
2. Pfann W. G., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.*, 194, 747 (1952). См. сб. «Германий», стр. 92—106, Издательство иностранной литературы, 1955.
3. Keck P. H., van Horn, McDonald, *Rev. Sci. Instr.*, 25, 311 (1954).
4. Emeis R., *Z. Naturforschung*, 9a, 67 (1954).
5. Müller S., *Z. Naturforschung*, 9b, 504 (1954).
6. Keck, Green, Polk, *J. Appl.* Phys., 24, 1479 (1953).

КРЕМНИЕВЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ С *n—p—n*-ПЕРЕХОДОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ВЫРАЩИВАНИЕМ [1])

Таненбаум, Вальдес, Бюлер, Ханней

Кремниевые транзисторы с *n—p—n*-переходом были получены из монокристаллов, выращенных с переменной скоростью. Используя в качестве легирующих компонентов галлий и сурьму, были выращены монокристаллы кремния *n*-типа, содержащие до пяти областей *p*-типа шириной от 0,013 до 0,050 *мм*. Эти кристаллы пригодны для изготовления транзисторов. Омический контакт к базовой области *p*-типа выполнялся путем вплавления алюминиевой проволоки методами, подобными тем, которые применяются при изготовлении алюминиево-кремниевых диодов.

Описывается электрическая характеристика *n — p — n*-транзисторов, изготовленных из этих монокристаллов. Было получено α более 0,9 при токе эмиттера—1 *ма*, а токи насыщения коллектора обычно были равны 10^{-6} *а/см*^{2}. При ширине базового слоя около 0,0012 *мм* критическое значение α получается приблизительно при 5 *Мгц*. Приборы (размерами приблизительно 1 × 1 × 12,7 *мм*) работали на воздухе при уровнях мощности более 1,5 *вт* без специальных приспособлений для отвода тепла.

Введение

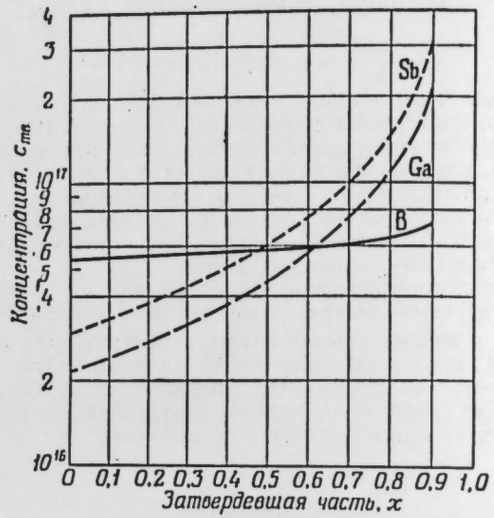
Так как кремний имеет большую ширину запрещенной зоны, чем германий (1,08 и 0,72 *эв* соответственно), то кремниевые приборы естественно обладают по сравнению с германиевыми приборами по крайней мере двумя преимуществами, имеющими большое значение для многих практических применений. Во-первых, кремниевые приборы могут работать при более высоких температурах, чем германиевые: температуры могут доходить до 200°. Во-вторых, вследствие большей ширины запрещенной зоны обратные токи в кремниевых *p—n*-переходах на несколько порядков ниже, чем в германиевых.

Кремниевые транзисторы, описываемые в настоящей работе, были изготовлены из монокристаллов с *n—p—n*-структурой, полученных методом выращивания с переменной скоростью. В разд. 1 настоящей работы описано выращивание кремниевых монокристаллов. В разд. 2 обсуждается техника изготовления транзисторов и влияние термической обработки на кремний. В разд. 3 описываются электрические характеристики полученных кремниевых *n—p—n*-транзисторов.

[1]) Tanenbaum L. B., Valdes L. B., Buehler E., Hanney N. B. *J. Appl. Phys.*, 26, № 6, 686—692 (1955).

1. Выращивание монокристаллов, содержащих *n—p—n*-переходы

Тонкослойные *n—p—n*- или *p—n—p*-структуры в германии были получены методом двойного легирования [1] и методом изменения скорости роста [2]; оба эти метода были с успехом применены и для кремния. Метод выращивания путем изменения скорости роста



Ф и г. 1. Распределение примесей в вытянутом кристалле кремния.

$$c_{тв.} = c_0 k(1-x)^{k-1}$$

$k_{Sb} = 0{,}04$ $\quad c_{0Sb} = 7{,}1\ 10^{17}$

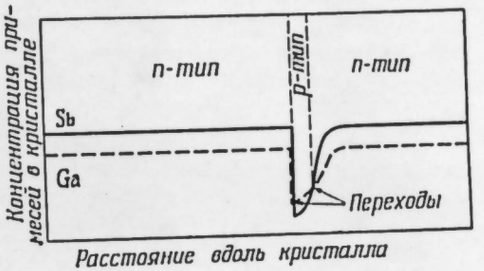
$k_{Ga} = 0{,}01$ $\quad c_{0Ga} = 2{,}16 \cdot 10^{18}$

$k_B = 0{,}9$ $\quad c_{0B} = 6 \cdot 10^{16}$

основан на том, что тип проводимости материала, выращиваемого из почти скомпенсированного расплава, является чувствительной функцией скорости роста. Это обстоятельство позволяет получать в растущем кристалле тонкие слои разного типа проводимости путем быстрых изменений скорости роста, достаточно больших по сравнению с небольшими неконтролируемыми флуктуациями, которые всегда имеют место в любой промышленной установке для выращивания кристаллов.

Распределение концентрации сурьмы, бора и галлия по длине кристаллов кремния, выращенных с постоянной скоростью, приведено на фиг. 1. Кривые построены на основе последних опубликованных значений коэффициентов распределения k этих элементов, а именно: $k_{Sb} = 0{,}04$; $k_{Ga} = 0{,}01$ и $k_B = 0{,}9$. Для получения переходов методом изменения скорости роста исходные средние концентрации расплава c_0 выбирались таким образом, чтобы обеспечить

почти полную компенсацию на большей части длины кристалла. Хотя точная зависимость k от скорости роста не была определена для кремния, комбинации бора с сурьмой и галлия с сурьмой с успехом удалось использовать для получения *p*-слоев в кристаллах *n*-типа путем изменения скорости роста. Эксперименты с бором и сурьмой показали, что благоприятное соотношение концентраций этих элементов в расплаве можно сохранить лишь на небольшой длине слитка. Это следует из фиг 1, откуда видно, что соотношение концентраций этих двух элементов в расплаве будет сильно изменяться по мере вытягивания кристалла. В качестве легирующих примесей были выбраны сурьма и галлий, поскольку кривые распределения этих элементов следуют почти параллельно и соотношение их концентраций в расплаве должно оставаться в основном постоянным



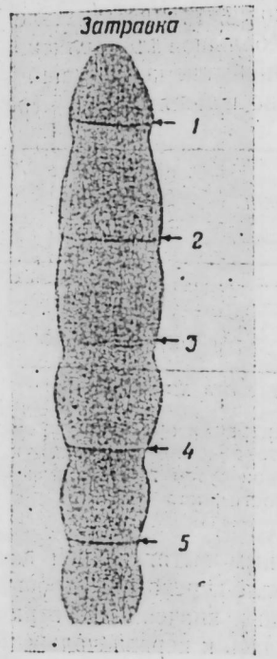
Ф и г. 2 Концентрация примесей в кремниевых транзисторах с $n-p-n$-структурой, выращенной путем изменения скорости роста

Сурьма добавлялась после расплавления кремния во избежание излишних ее потерь за счет испарения Затем в расплав вводилась затравка и кристалл выращивался медленным вытягиванием затравки из расплава. Для получения в кристалле переходов скорость кристаллизации изменялась от положительных значений до отрицательных (подплавление) и затем возвращалась к первоначальным положительным значениям. Это достигалось изменением как температуры расплава, так и скорости вытягивания затравки. Цикл повторялся несколько раз, насколько позволял объем расплава. В среднем кристалл содержал пять или шесть *n—p—n*-структур.

Относительные концентрации Ga и Sb, которые можно получить в кристалле путем таких изменений скорости роста, показаны на фиг. 2. Подплавление кристалла должно давать резкий *n—p*-переход, который является хорошим эмиттером. Второй переход должен быть более постоянным, выполняя роль коллектора до более высоких напряжений. Электрические измерения, описываемые в разд. 3, подтверждают такую структуру *p*-области.

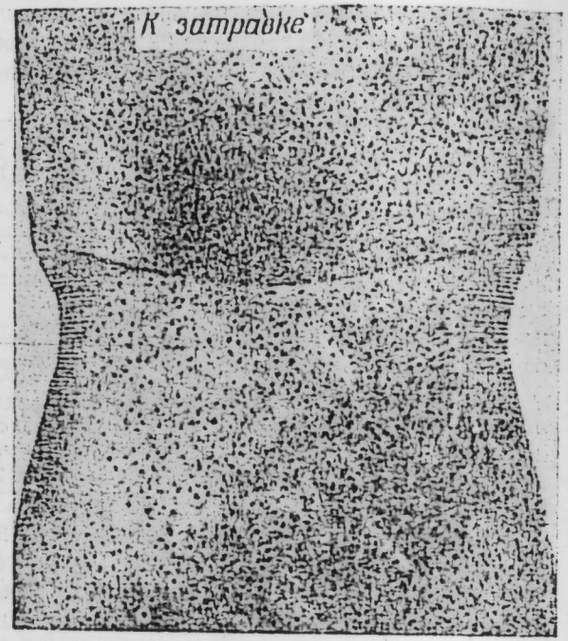
На фиг. 3 приведена фотография одного из первых кристаллов с пятью переходами. Слои *p*-типа, потемневшие после травления, тонки в центре и расширяются к краям слитка. Вблизи затравки они всегда тоньше, чем на конце образца, поскольку отношение концентраций $\frac{Ga}{Sb}$ в расплаве практически увеличивается по мере вытягивания кристалла.

Из-за некоторых особенностей, выявляющихся при термической обработке, которые обсуждаются более детально в разд. 2, целесообразнее выращивать n—p—n-структуры без вращения кристалла в процессе его роста.



Ф и г. 3. Сечение кремниевого кристалла, выращенного с изменением скорости роста.

Ширина p-слоя в сотых долях миллиметра, измеренная слева направо через интервал, равный примерно 1,8 мм: *1*—3,56; 1,03; 1,27; 1,27;3,05; *2*—4,3; 3,56; 1,27; 1,27; 1,27; 3,8; *3* — 8,6; 7,9; 3,05; 4,8; 9,1; 10,9; *4* —6,35; 5,08; 5,08; 5,08; 5,84; *5*—8,6; 7,9; 3,05; 4,8; 8,4, 9,1; 9,1.



Ф и г. 4. Полосы проводимости в кристалле кремния, выращенного с вращением.

Помимо этих особенностей, наблюдается еще одно осложнение при изготовлении переходов методом изменения скорости роста во вращающихся кристаллах. Из-за неравномерного смачивания кварцевого тигля расплавленным кремнием расплав имеет тенденцию «подвисать» в определенных участках тигля и, таким образом, создается несимметричная и неплоская поверхность по отношению к растущему кристаллу. Если кристалл вращается, то в течение одного оборота какая-то одна и та же его часть будет в один момент соприкасаться с горячим расплавом, а в следующий момент— с относительно холодной окружающей кристалл газовой средой. Подобные вариации приведут к быстрым флуктуациям скорости роста, и в результате в таком почти скомпенсированном кристалле образуются нежелательные прослойки p-типа, обусловленные изменением скорости роста. На фиг. 4 приведена фотография сечения именно такого кристалла, выращенного с вращением. В данном случае применялся травитель, при действии которого темнеют преимущественно области p-типа. Расстояние между этими областями p-типа точно соответствует скорости вращения кристалла в процессе выращивания. Эти области p-типа образуют вокруг кристалла спираль с шагом, равным скорости роста, деленной на скорость вращения. Выращенный путем изменения скорости роста p-слой виден вблизи центра фотографии; о колебаниях в скорости роста свидетельствуют изменения интервала между полосами. Тот факт, что этот интервал заметно больше непосредственно под p-слоем, чем на небольшом расстоянии по обе стороны от него, указывает на то, что, хотя скорость вытягивания возвращается к первоначальной величине после подплавления, действительная скорость роста в течение короткого периода несколько больше скорости вытягивания, а затем уменьшается до первоначальной величины.

2. Изготовление транзисторов

Перед описанием изготовления транзисторов из выращенных n—p—n-структур необходимо кратко рассмотреть результаты детальных исследований Фуллера и др. [3], касающихся эффектов нагрева монокристаллов кремния при высоких температурах.

Хотя Фуллер наблюдал значительное различие в поведении разных кристаллов при термической обработке, все же можно сделать некоторые обобщения.

1) Нагрев кристалла (выращенного с обычной скоростью вращения) ниже 500° приводит к увеличению N_D—N_A (конверсия в направлении к n-типу), где N_D и N_A — концентрации доноров и акцепторов соответственно. Эти изменения требуют времени от нескольких минут до нескольких часов (чаще нескольких часов) для установления стационарного состояния.

2) Нагрев выше 500° приводит к уменьшению N_D—N_A (конверсия в направлении к p-типу). При 1000° стационарное состояние обычно достигается в течение нескольких секунд.

Фуллер отмечает также, что кристаллы диаметром менее 6 мм не обнаруживают больших изменений при нагреве. При изучении факторов, определяющих рост кристалла, Бюлером и Ханнеем были выращены кристаллы без вращения; Фуллер нашел, что они также не изменяют своего удельного сопротивления при нагреве. Механизм этих изменений в кремнии, вызванных нагревом, в настоящее время полностью не выяснен. Однако, зная экспериментальные факты, оказалось возможным не только обойти эффект термической обработки, но даже использовать его для получения

структур, которые очень трудно изготовить обычным методом выращивания кристаллов.

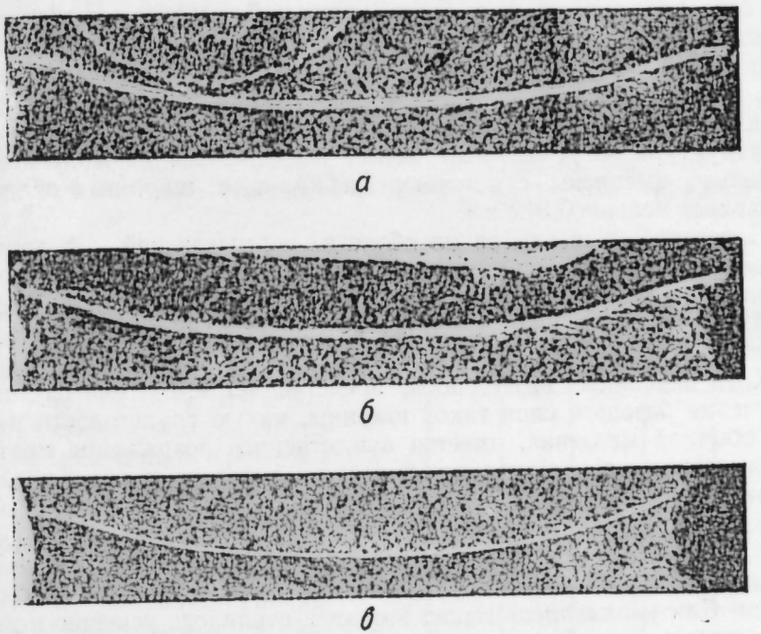
Влияние нагрева имеет важное значение в настоящей работе, так как требуются контакты к очень узкой базовой области выращенных переходов. Необходимо выполнить контакт к этой области так, чтобы он был механически прочным и имел низкое сопротивление. Так как в настоящее время нет удовлетворяющего этим требованиям механического метода изготовления контакта к базовому слою, ширина которого составляет 0,025 *мм* или менее, без перекрытия эмиттерных или коллекторных областей элемента, то контакт должен быть также выпрямляющим по отношению к этим областям. В этом случае он просто расширяет базу и вносит мало помех.

Наиболее надежный контакт, удовлетворяющий указанным выше требованиям, можно выполнить в настоящее время с помощью проволочки, которая или вплавляется, или приваривается методом электроформовки к базовому слою. Проволочка должна быть из того же материала, которым будут легировать кремний (что необходимо для получения одинакового типа проводимости с базовым слоем), или представлять собой инертный материал с достаточной концентрацией такого легирующего агента. Так как алюминий дает с кремнием *p*-типа низкоомные контакты, а с кремнием *n*-типа превосходные выпрямляющие контакты, то для изготовления контакта к *n*—*p*—*n*-структуре, естественно, был выбран этот элемент. В идеальном случае для получения удовлетворительного контакта кремний и алюминий необходимо нагревать только до температуры эвтектики (577°), но на практике необходимы более высокие температуры. Однако при этом можно было ожидать затруднений, связанных с термическим воздействием, что имеет место на практике.

Эффекты, связанные с изменением удельного сопротивления в результате нагрева кремния при вплавлении, прекрасно обнаруживаются при рассмотрении *p*-слоя типичного кристалла, выращенного с вращением. На фиг. 5, *а* показан выявленный с помощью $BaTiO_3$ *p*-слой в сечении кристалла непосредственно после вытягивания. Ширина базы составляет около 0,05 *мм*. Затем кристалл был помещен на чистую танталовую полосу, которая нагревалась до температуры сплавления в атмосфере гелия путем пропускания через нее большой силы тока. Кристалл нагревался таким методом до нужной температуры за несколько секунд, а затем быстро охлаждался в гелии. Такой же метод применялся обычно для вплавления алюминиевого контакта в базовый слой элемента, причем единственное отличие заключается в отсутствии в нашем случае алюминия и в том, что нагрев более массивного кристалла до температуры танталовой полосы занимает большее время.

Базовый слой, выявленный с помощью $BaTiO_3$, после нагрева показан на фиг. 5, *б*. Слой стал несколько шире, а на выпуклой

стороне его появились полосы. Эта сторона лежит снизу слоя и, таким образом, представляет переход, выращенный с изменением скорости. Переход, полученный подплавлением, остается резко очерченным. Расширение легко объяснить, если действительная структура перехода совпадает с постулированной выше (см. фиг. 2)



Фиг. 5. Эффекты термической обработки вблизи *p*-слоя в кристалле кремния, выращенного с вращением и с изменением скорости роста.

а —базовый слой после вытягивания кристалла; *б* — базовый слой после вплавления ввода; *в* — базовый слой после отжига при 475°.

и если термообработка благоприятствует уменьшению относительного значения N_D, т. е. уменьшает $N_D—N_A$. Возникновение полос объяснимо в том случае, если увеличение N_D вблизи перехода, полученного с изменением скорости, не является плавно возрастающей функцией расстояния, как показано на фиг. 2, а колеблется с малой амплитудой относительно плавной кривой. Наличие аналогичного рода колебаний в кристаллах германия [4] позволяет нам допустить это и для данного случая.

Таким образом, после вплавления базового контакта переход может быть шире, чем непосредственно после выращивания и может также содержать нежелательную полосчатую структуру. (Найдено, что подобные же изменения в базовой области происходят и при электроформовке алюминиевой проволоки, которая состоит

в пропускании сильного тока через алюминиевую проволоку и через холодный образец, в результате чего повышается температура и создаются условия для сплавления в локализованной области.) Однако результаты Фуллера указывают на то, что отжигом при 475° можно возвратить кремний к состоянию с максимальным N_D. В самом деле, изменяя время выдержки при 475°, можно ширину базового слоя снизить до любой желательной величины. На фиг. 5, *в* показана картина после обработки $BaTiO_3$ того же самого сечения кристалла после 16-часового отжига при 475° на воздухе, проведенного вслед за описанным выше нагревом на танталовой полосе. Электрические измерения методом зонда отчетливо показали, что *n—p—n*-структура все еще имеет место, но переходы не могут быть раздельно выявлены с помощью $BaTiO_3$, т. е. ширина *p*-области составляет меньше 0,012 *мм*.

Пластинка, вырезанная из области, примыкающей к половине кристалла, показанного на фиг. 5, была подвергнута такому же отжигу при 475° после приварки алюминиевой проволоки к *p*-слою. Таким путем был получен кремниевый транзистор с $\alpha = 0{,}9$ при токе эмиттера —1 *ма*.

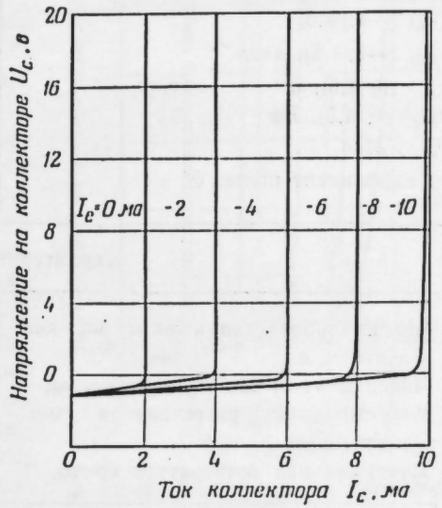
Хотя описанный выше способ представляет эффективный метод получения базового слоя такой ширины, какую трудно достигнуть при обычной методике, имеется существенное возражение против практического использования явления, которое еще не вполне понятно и поэтому не может полностью контролироваться. Эксперименты Бюлера, Фуллера и Ханнея показали, однако, что если *n—p—n*-структуры выращиваются без вращения кристалла, то изменений удельного сопротивления при вплавлении не наблюдается. Как указывалось выше, это осуществлялось успешно и воспроизводимо и, как предсказывалось, с малыми изменениями в структуре базового слоя как после вплавления, так и после последующего отжига при 475°.

Ниже описывается методика, которая была принята окончательно для изготовления кремниевых транзисторов с переходом, выращенным методом изменения скорости роста без вращения кристалла. Из кристалла вырезались брусочки с поперечным сечением 1 × 1 *мм*, которые химически полировались в растворе из смеси плавиковой и азотной кислот. К концам образца прикладывалось переменное напряжение частотой 60 *гц*, и *p*-слой определялся при применении разбавленной суспензии порошка $BaTiO_3$ в четыреххлористом углероде. Затем к базовому слою приплавлялась алюминиевая проволока при нагреве образца в инертной атмосфере. Контакты к эмиттерной и коллекторной областям изготовлялись путем пескоструйной обдувки и плакировки родием концов образца и затем припайкой непосредственно к родиевой пластинке. Окончательное травление в смеси плавиковой и азотной кислот завершало подготовительную операцию.

После вплавления и монтажа было необходимо провести легкое травление для удаления загрязнений, образовавшихся при этих операциях вокруг базового слоя; в более глубоком травлении необходимости не было. Общие характеристики элементов заметно не изменялись даже по прошествии нескольких месяцев в сравнении с характеристиками элементов непосредственно после травления, хотя ни один из этих транзисторов не был герметически упакован. В общем, для получения $\alpha > 0{,}9$ необходимо применять *p*-слой шириной менее 0,025 *мм*. Очевидно, это связано с большой скоростью поверхностной рекомбинации на кремнии, которая почти не снижается. Так как такие тонкие слои приводят к малым отношениям поверхности к объему, то не удивительно, что α таких приборов относительно стабильно в течение длительного времени.

3. Электрические характеристики кремниевых транзисторов

Уже в течение некоторого времени было известно, что кремниевые приборы обладают преимуществами в отношении температуры и мощности. Однако было также ясно, что критическая оценка кремниевых транзисторов не может быть проведена до тех пор, пока не будет сконструирован прибор, удовлетворяющий элементарной теории и который можно подвергнуть анализу. Транзисторы, описываемые в настоящей работе, несмотря на их сравнительно сложную структуру, по-видимому, ведут себя в соответствии с аналитической моделью плоскостных *n—p—n*-триодов.



Ф и г. 6. Коллекторные характеристики кремниевого транзистора с *n — p — n*-переходом, выращенным методом изменения скорости роста, при повышенной температуре (копия осциллограммы). Температура 205°.

Наиболее важным преимуществом кремниевых транзисторов является их способность работать при высоких температурах. Это обстоятельство открывает новую область применения транзисторов, поскольку германиевые приборы могут работать при максимальной температуре окружающей среды около 70°. На фиг. 6 показаны коллекторные характеристики типичного экспериментального кремниевого *n—p—n*-триода при 205°. Даже при этой температуре ток

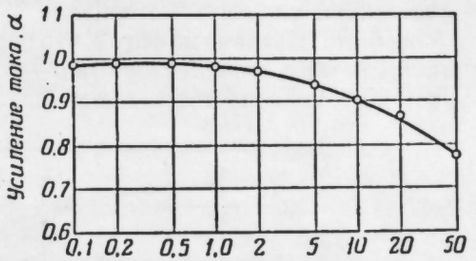
насыщения коллектора при 20 *в* составляет только 56 *мка*. При комнатной температуре ток насыщения при тех же характеристиках смещения был 10^{-8} *а*, или 1 *мка/см*^{2} площади перехода.

Многие из существенных характеристик [5] транзистора приводятся в таблице, где характеристики кремниевого транзистора сравниваются с характеристиками германиевого транзистора с выращенным *n—p—n*-переходом. Такое сравнение может быть проведено, так как кремниевые транзисторы являются пока еще исследовательской моделью и еще очень мало сделано для улучшения их характеристик

Сравнение кремниевых и германиевых транзисторов

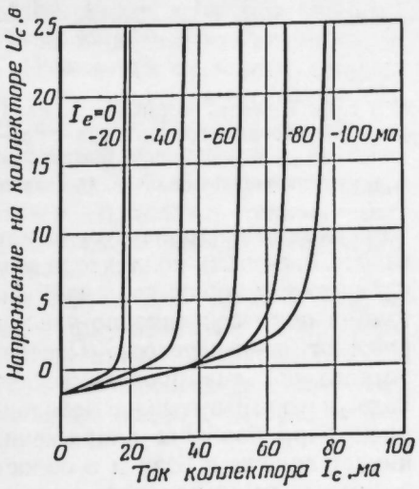
Показатели	Кремниевая исследовательская модель	Германиевая усовершенствованная модель А-1859
h_{11} (—1; 4,5), *ом*	154	200 макс.
h_{12} (—1; 4,5)	$0{,}4\cdot10^{-3}$	10^{-3} макс.
h_{21} (—1; 4,5)	—0,919	—0,85 миним.
h_{22} (—1; 4,5), *мком*$^{-1}$	0,47	1,0 макс.
I_c (0; 4,5), *а*	$3{,}5\cdot10^{-9}$	10^{-5} макс.
C_c (0; 4,5), *пф*	30	25 макс.
f_α, *Мгц*	5	0,5 миним.
Коэффициент шума, *дб*	25	30 макс.
Характеристики		
Максимальное напряжение на коллекторе, *в*	20	30
Максимальный ток коллектора, *ма*	80	5
Максимальная рассеиваемая мощность, *мвт*	1500	50
Максимальная температура среды, °С	200	60

Полагают, что главная компонента входного полного сопротивления h_{11}[1)] является омическим сопротивлением полупроводника *n*-типа на эмиттерной стороне перехода. Коэффициент обратной связи [6] h_{12} есть в основном обратная связь эмиттера по напряжению μ_{ec} при малых сигналах. Когда $I_e > 1$ *ма*, омическое сопротивление базы и модуляция базового сопротивления приводят к членам обратной связи $r'_b h_{22}$ и μ_{22}, которые сравнимы с μ_{ec}. Проводимость коллектора h_{22} соответствует значениям, вычисленным из эффектов, связанных с расширением слоя объемного заряда, и линейно увеличивается с эмиттерным током.



Ф и г. 7. Кривая зависимости α от тока эмиттера в кремниевом транзисторе с *n—p—n*-переходом, выращенным методом изменения скорости роста.

Изменение α в зависимости от эмиттерного тока наглядно представлено на фиг. 7, где приведены данные для другого типичного кремниевого транзистора с *n—p—n*-переходом, выращенным методом изменения скорости роста. Предварительные вычисления показывают, что уменьшение α при больших токах [7] можно объяснить полем поперечного дрейфа в базовой области или уменьшением эффективности эмиттера, вызванного модуляцией проводимости базовой области.



Ф и г. 8. Коллекторные характеристики при большой мощности для кремниевого транзистора с *n — p — n*-переходом, выращенным методом изменения скорости роста (копия осциллограммы).

Уменьшение α при больших токах показано на фиг. 8. Приведенные коллекторные характеристики иллюстрируют возможность работы при большой мощности при комнатной температуре. Никаких специальных мер для отвода тепла от транзисторов не было предусмотрено. Брусочки размерами $1 \times 1 \times 12{,}7$ *мм* подвешивались на трех вводах в центре наполненной воздухом металлической гильзы (для защиты от механических повреждений).

Тонкая базовая область желательна потому, что это приводит к большему α и к большей граничной частоте значения α. Однако это в то же время увеличивает проводимость коллектора h_{22} и об-

[1)] Характеристики смещения $I_e = -1$ *ма* и $V_c = 4{,}5$ *в* указываются в скобках после символа для каждого параметра. Определение параметров *h* можно найти в работе Гуллемина [5].

ратную связь по напряжению h_{12} эмиттера. Омическое сопротивление базы $r'_б$ также велико вследствие тонкой базовой области и высокого сопротивления, обусловленного структурой выращенного с изменением скорости материала.

Уже было показано на фиг. 2, что переход эмиттера, по-видимому, является резким, а коллекторный p—n-переход постепенным. Структура такого типа подтверждается далее кривой емкости истощен-



Фиг. 9. Емкость истощенного слоя эмиттерного и коллекторного переходов кремниевого транзистора с $n-p-n$-структурой, выращенной методом изменения скорости роста.

О — экспериментальные точки; *1* — эмиттерный переход; *2* — коллекторный переход.

ного слоя этих транзисторов как функции напряжения. Как видно из фиг. 9, емкость коллектора изменяется обратно пропорционально кубическому корню из напряжения в том случае [8], если концентрация примесей линейно увеличивается с расстоянием по обе стороны от p—n-перехода. Поведение эмиттера сложнее вследствие резкого подъема проводимости на эмиттерном ступенчатом переходе, который вызывает небольшие изменения емкости с напряжением. При больших напряжениях область объемного заряда проникает глубже в базу и в область, где постепенно снижается проводимость из-за плавного коллекторного перехода. В этой области емкость очень быстро падает с возрастанием обратного напряжения на эмиттере. Коэффициент шума на 25 *дб* выше термического, указанного в таблице, был замерен при частоте 1000 *гц*, $I_e = -1$ *ма* и $V_c = -4{,}5$ *в*. Транзистор был с заземленной базой с сопротивлением возбуждения, равным 1000 *ом*, и сопротивлением нагрузки 5000 *ом*.

Заключение

Транзисторы, описанные в настоящей работе, были изготовлены из выращенных с изменением скорости кремниевых n—p—n-кристаллов; при этом не ставилось задачи получить определенные

удельные сопротивления или контролировать градиент удельного сопротивления в тонкой базовой области. В основном сообщается о двух существенных технологических усовершенствованиях: 1) технике получения (без вращения) кремниевых кристаллов с выращенными путем изменения скорости роста n—p—n-структурами, которые не обнаруживают изменений удельного сопротивления при нагреве; 2) возможности полезного использования при изготовлении кремниевых транзисторов нежелательных явлений, связанных с изменением проводимости при термической обработке.

В работе показано, что кремниевые транзисторы можно практически изготовлять из структур, выращенных с изменением скорости роста. Общая величина рекомбинации неосновных носителей тока у поверхности была уменьшена путем изготовления очень тонкой базовой области. Это обеспечивает довольно высокое значение α, но в то же время приводит к большой обратной связи эмиттера по напряжению. Эта большая обратная связь сама по себе является самым нежелательным свойством этих транзисторов, в то время как уменьшение α с увеличением тока эмиттера в большинстве случаев может быть допущено, за исключением приборов большой мощности. Увеличение ширины базовой области снижает обратную связь и проводимость коллектора. Идеальным решением вопроса является достижение полного контроля процесса выращивания n—p—n-переходов путем изменения скорости роста, с тем чтобы структура и удельное сопротивление базовой области могли бы быть заранее предопределены так же легко, как сейчас ширина базовой области. Это позволит конструировать и изготовлять транзисторы, в которых проникновение области объемного заряда коллектора в базовую область будет минимально.

Эти транзисторы имеют явное преимущество, вытекающее из самого применения кремния, а именно: ток насыщения коллектора мал и транзисторы могут работать при высоких температурах. Применение описанных в настоящей работе транзисторов целесообразно в том случае, когда любой из этих факторов приобретает решающее значение.

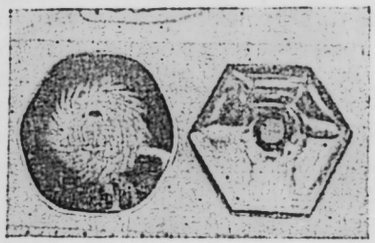
ЛИТЕРАТУРА

1. Teal G. K., Sparks M., Buehler E., *Phys. Rev.*, 81, 637 (1951).
2. Hall R. N., *Phys. Rev.*, 88, 139 (1952); Hall R. N., *J. Phys. Chem.*, 57, 836 (1953).
3. Fuller, Ditzenberger, Hannay, Buehler, *Phys. Rev.*, 96, 833 (A) (1954); *Acta Metall.*, 3, 97 (1955).
4. Burton, Kolb, Slichter, Struthers, *J. Chem. Phys.*, 21, № 11, 1991—1996 (1953).
5. Guillemin E. A., Communication Networks, John Wiley and Sonc, Inc. New York, Vol. II, Chap. IV, p. 1931—1935.
6. Early J. M., *Bell System Tech. J.*, 32, 1271—1312 (1954).
7. Webster W. M., *Proc. Inst. Radio Engrs.*, 42, 914—920 (1954).
8. Shockley W., *Bell System Tech. J.*, 28, 435—489 (1949).

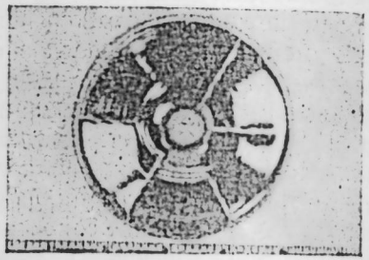
ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА [1)]

Раньян

Так как Si и Ge обладают способностью пропускать инфракрасный свет, возник значительный интерес к физическим и оптическим свойствам больших сечений монокристаллического материала. В соответствии с этим были проведены предварительные опыты по выращиванию монокристаллов Si и Ge с диаметрами до 152,4 *мм*.



Фиг. 1. Фотография монокристаллов германия диаметром 152,4 *мм*.
Вид снизу (слева) и сверху (справа). Деления на сравнительных линейках фиг. 1 и фиг. 2 даны в дюймах.



Фиг. 2. Фотография монокристалла кремния диаметром 101,6 *мм*.
Вид сверху.

Удалось вырастить германиевые кристаллы заданного диаметра 152,4 *мм* (весом приблизительно 1,8144 *кг*) и кремниевые кристаллы диаметром 101,6 *мм* (весом приблизительно 0,4536 *кг*).

Кремниевые кристаллы бóльших размеров не удалось пока получить из-за недостатка тиглей большого диаметра из кварца высокой степени чистоты и более мощного высокочастотного генератора.

Для исследований использовалась усовершенствованная установка для вытягивания кристаллов фирмы «Тексас инструментс» (Texas Instruments Incorporated) с высокочастотным генератором мощностью 20 *квт* [1]. Установка снабжена автоматическим регулятором температуры пропорционального типа с чувствительной термопарой; температура у спая термопары может поддерживаться постоянной в пределах нескольких десятых долей градуса. Для

[1)] Runyan W. K., *J. Appl. Phys.*, 27, № 12, 1562 (1956).

теплового экранирования использовался литой огнеупор с кварцевой ватой. Все кристаллы были выращены в направлении [111] в атмосфере гелия. Кристаллы выращивались со скоростью вытягивания от 0.0025 до 0,0152 *мм/сек*. Хотя при тщательной работе монокристаллы могут быть выращены из затравок диаметром 25, 4 *мм*, было найдено, что квадратная затравка со стороной 7,62 *мм* обеспечивает необходимую теплопередачу и может служить державкой для выращиваемых кристаллов кремния и германия. Во избежание затруднений, связанных с водоохлаждаемым штоком, в начале работы использовался шток большого диаметра (19 *мм*), верхний конец которого охлаждался смесью сухого льда и спирта. На фиг. 1 показана нижняя часть кристалла германия диаметром 152,4 *мм*, который был медленно извлечен из расплава после того, как основная операция выращивания была закончена. На той же фигуре показана верхняя часть кристалла такого же размера. На фиг. 2 показана верхняя часть кремниевого кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Teal G. K., Little J. B., *Phys. Rev.*, 78, 647 (1950). См. сб. «Германий», стр. 42, Издательство иностранной литературы, 1955.

ЗОННАЯ ОЧИСТКА КРЕМНИЯ [1)]

Тафт, Хорн

Описывается методика зонной очистки кремния высокой чистоты с применением тонкостенных кварцевых лодочек. Приводятся данные, которые показывают, что зонная очистка кремния приводит к повышению времени жизни и более равномерному удельному сопротивлению.

Зонная очистка [1] кремния высокой чистоты в лодочке вызывает некоторые трудности, не встречающиеся при применении этого метода к менее активному в химическом отношении германию, для которого зонная плавка является обычным методом очистки. Применение лодочки не обязательно [2]; например, лодочка отсутствует в методе бестигельной зонной плавки; однако в этом случае приходится ограничиваться перемещением одной расплавленной зоны вдоль слитка за один проход. Целью настоящей работы является описание методики, которая успешно применялась для зонной очистки кремния высокой чистоты с использованием кварцевой лодочки, представление данных, доказывающих эффективность данного метода, а также определение некоторых ограничений возможности применения данного метода.

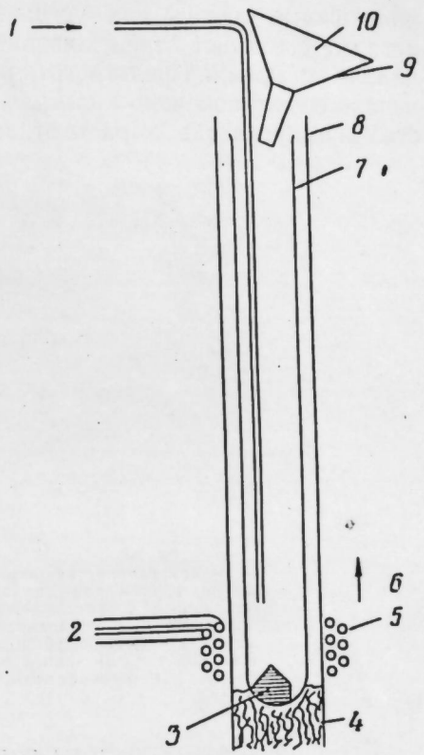
При разработке какого-либо метода всегда встречается несколько переменных, которые должны быть установлены путем предварительного исследования. В случае зонной очистки такими переменными являются: 1) материал для лодочки и другой аппаратуры, 2) рабочая атмосфера, 3) источник тепла и 4) форма исходного материала.

Экспериментальная часть

Исследования ряда тугоплавких сульфидов, нитридов, карбидов и окислов показали, что вследствие прямого их взаимодействия с расплавленным кремнием или вследствие примесей в имеющихся тугоплавких материалах наиболее пригодным материалом для лодочки является плавленый прозрачный кварц. Имеется целый ряд химических ограничений применения кварца, которые будут рассмотрены ниже. Первое серьезное затруднение, связанное с использованием кварца,— механическое. Расплавленный кремний

[1)] Taft E. A., Horn F. H., *J. Electrochem. Soc.*, 105, № 2, 81—83 (1958).

смачивает кварц. Если расплавленный кремний затвердевает в лодочке из кварца такой толщины, какая обычно доступна, то при охлаждении твердого кремния происходит растрескивание кварца и кремния, так как коэффициент термического расширения для кварца значительно меньше, чем для кремния. Тем не менее кварц может служить лодочкой для помещения кремния, если использовать пластические свойства кварца и кремния. Вблизи и выше точки плавления кремния кварц пластичен; ниже точки кристаллизации кремния, примерно до 1000°, в том температурном интервале, в котором кварц обладает ничтожно малыми пластическими свойствами, сам твердый кремний пластичен. Решение проблемы использования кварца для помещения жидкого и твердого кремния заключается в применении кварца наименьшей возможной толщины, практически от 0,13 до 0,38 *мм* в зависимости от размера оборудования, и в поддержании температуры твердого кремния в интервале пластичности в течение всего процесса. Последнее требование можно выполнить с помощью соответствующего распределения тепла.

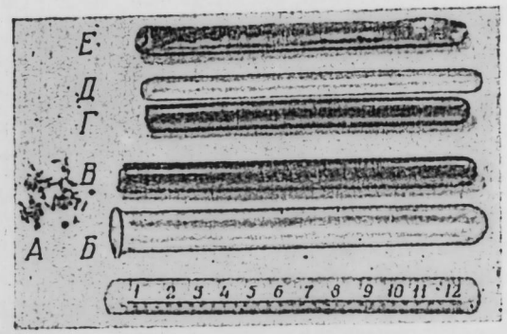


Ф и г. 1. Схема аппаратуры для предварительного плавления кристаллов Si.

1 — аргон, 0,085—0,113 *м³/час*; *2* — к генератору мощностью 15 *квт* с частотой 450 *кгц*; *3* — твердый кремний для затравки; *4* — кварцевая вата; *5* — индукционная катушка из трубок диаметром 6,35 *мм*, с четырьмя витками с внутренним диаметром 41,3 *мм* и с тремя витками с внутренним диаметром 63,5 *мм*; *6* — направление движения индукционной катушки; *7* — кварцевая труба с наружным диаметром 25,4 *мм* и длиной 330 *мм*; толщина стенки от 0,2 до 0,25 *мм*; *8* — кварцевая труба с наружным диаметром 38 *мм*; *9* — кварцевая воронка; *10* — введение кристаллического кремния.

Заметного различия в конечном продукте не было обнаружено, независимо от того находился ли кремний во время зонной очистки в вакууме или в атмосфере H, He или Ar. При применении Ar для нагрева требуется меньшая мощность, чем при применении H или He. Меньшее потребление мощности может привести к несколько более низкой температуре поверхности раздела расплавленный кремний—кварц. Как будет показано ниже, это имеет важное значение. По этой причине предпочтительнее применять Ar.

В работе применялся индукционный нагрев. Источником электроэнергии служил высокочастотный генератор фирмы «Дженерал электрик» мощностью 15 *квт* с частотой 450 *кгц*. Индукционное поле фильтровалось для устранения низкочастотных компонент, которые вызывают перемешивание жидкой зоны. Для зонного расплавления кремния фильтровать индукционное поле не обязательно, однако если с помощью фильтра устранить перемешивание, то кристаллические зерна вырастают значительно больших размеров.



Ф и г. 2.

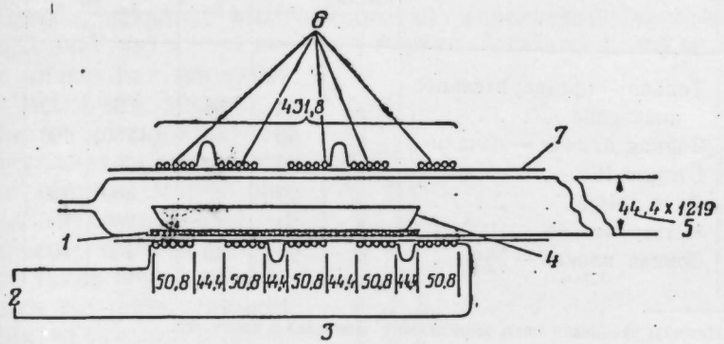
А — кристаллические агрегаты Si; *Б* — тонкая кварцевая трубка для сплавления; *В* — сплавленный стержень Si с приставшей к его поверхности кварцевой трубкой; *Г* — сплавленный стержень после удаления кварцевой трубки; *Д* — тонкостенная кварцевая лодочка для зонной плавки; *Е* — образец кремния, очищенный зонной плавкой.

Кремний высокой чистоты получают или в виде мелкокристаллических агрегатов, или в компактной форме[1]). Непосредственно индукционным нагревом осуществить плавку мелкокристаллических агрегатов или компактных кусков в лодочке очень трудно. Легче получить сплошной твердый стержень из кремния для помещения его в лодочку. Такие стержни были приготовлены сплавлением мелкокристаллических агрегатов.

Сплавление проводилось в тонкостенной кварцевой трубке в аппаратуре, схематически показанной на фиг. 1. Расплавленный кремний находился в атмосфере аргона. По мере добавления кремния индукционная катушка перемещалась вверх; при этом над твердым кремнием образовывалась жидкая ванна глубиной в 25,4 *мм*. Кварцевая трубка приваривалась к кремнию и перед зонной очисткой ее необходимо было удалить (растворением в HF). Типичные сплавленные стержни (до и после удаления кварцевой трубки) показаны на фиг. 2.

[1]) Основным поставщиком кремния высокой чистоты, использованного в наших экспериментах, была компания «Дюпон» («E. I. du Pont de Nemours Company, Pigments Division»).

Приспособление для зонной очистки кремния показано схематически на фиг. 3. Одновременно загружалось около 400 *г* кремния и вдоль твердого образца перемещалось за один проход 5 зон. Было



Ф и г. 3. Схема приспособления для зонной очистки кремния.

1 — кварцевая подложка; *2* — к высокочастотному генератору; *3* — медные трубки диаметром 6,35 *мм*; *4* — кварцевая лодочка длиной 330 *мм* и шириной 31,8 *мм*; толщина стенки 0,2—0,25 *мм*; *5* — аргон, 0,085—0,113 *м*³/*час*; *6* — индукционные катушки; *7* — трубка размерами 57,2 × 915 *мм*.

найдено, что перемещение зон со скоростью 2,3 *мм*/*мин* вполне достаточно. Внешний вид очищенного зонной плавкой образца показан на фотографии (фиг. 2). Перед использованием приставший к кремнию кварц должен быть снова удален растворением в HF.

Дискуссия

Для оценки эффекта, достигаемого зонной очисткой, монокристаллы были выращены из отдельных частей очищенного зонной плавкой слитка с применением кварцевых тиглей. Были проведены измерения времени жизни и удельного сопротивления по длине монокристаллов. Некоторые из этих данных приведены в табл. 1 и 2. Выводы, которые следуют из этих данных, являются типичными для всей работы по зонной очистке.

Все данные, приведенные в табл. 1, были получены с использованием одной и той же партии кремния. Кристаллы, выращенные непосредственно из мелкокристаллических агрегатов из этой партии, содержат барьеры, которые приводят к тому, что измерение удельного сопротивления становится ненадежным критерием чистоты. Время жизни, определенное для областей кристалла без барьеров, было менее 20 *мксек*. Уже предварительное сплавление улучшает качество кремния, но оно еще более улучшается после зонной очистки. В частности, по-видимому, умень-

Таблица 1

Время жизни и удельное сопротивление кристаллов, выращенных из очищенных зонной плавкой слитков кремния

Номер кристалла	Условия получения кристалла	Тип проводимости	Удельное сопротивление, *ом·см*[1])		Время жизни, *мксек*		
			ρ_{10}	ρ_{10}	τ_{10}	τ_{50}	τ_{10}
91	Только предварительное плавление	*p*	80	56	90	50	—
82	Зонная плавка — начало	*p*	90	40	200	400	150
83	Вторые 10%	*p*	90	40	>1000	750	400
84	Третьи 10%	*p*	90	40	800	150	—
85	Четвертые 10%	*p*	90	40	200	100	60
86	Зонная плавка — 50% . .	*p*	90	40	140	100	60

[1]) Индексы указывают часть выращенного кристалла в процентах.

Таблица 2

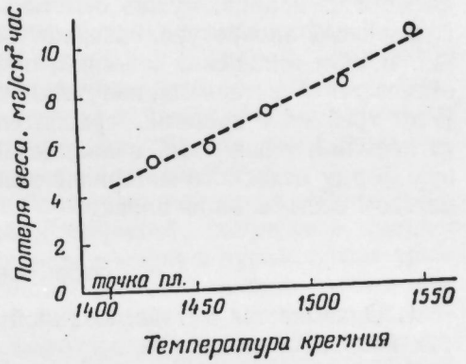
Время жизни и удельное сопротивление кристаллов, выращенных из отдельных очищенных зонной плавкой слитков, полученных из одной и той же партии кремния

Номер кристалла	Условия получения кристалла	Тип проводимости	Удельное сопротивление, *ом·см*[1])		Время жизни, *мксек*	
			ρ_{10}	ρ_{10}	τ_{10}	τ_{50}
127	Компактный кремний	*n*	20	2	100	100
193	Зонная плавка 133	*p*	76	34	300	200
195	Зонная плавка 134	*p*	90	50	300	200
198	Зонная плавка 135	*p*	—	—	300	150

[1]) Индексы указывают часть выращенного кристалла в процентах

шается концентрация примесей, понижающих время жизни носителей в кристалле. Удельное сопротивление заметно не изменяется. Распределение удельного сопротивления по длине кристалла согласуется с допущением, что в кристалле присутствует примесь с коэффициентом распределения, близким к единице: такой коэффициент распределения имеет бор. Если бор не вводится в процессе получения кремния, то из этих результатов вытекает, что присутствующие первоначально доноры или испаряются, или легко сегрегируют в процессе выращивания интересующего нас кристалла. Положение становится яснее из результатов, приведенных в табл. 2.

Данные табл. 2 получены для образцов из одной и той же партии кремния, но измерения были проведены на кристаллах, выращенных из одинаковых областей различных слитков, очищенных зонной плавкой. Эти данные сравниваются с результатами для эталонного кристалла, выращенного из компактного кремния (без зонной очистки) из той же самой партии. Доминирующей примесью в компактном материале был донорный элемент, а после предварительного сплавления и зонной очистки доминирующей примесью стал акцепторный элемент. Очевидно, в процессе такой обработки удаляются донорные примеси. Время жизни при этом повышается. Постоянство результатов отдельных обработок приводит к выводу, что конечный уровень удельного сопротивления обусловлен примесью, коэффициент распределения которой близок к единице.



Фиг. 4. Потери веса кварца при плавлении кремния.

Результаты, иллюстрирующие качество кремния, указывают на те эффекты, которые достигаются зонной очисткой, а именно: увеличение времени жизни, обусловленное существенным уменьшением концентрации центров рекомбинации в кремнии, и уменьшение концентрации доноров, что приводит к повышенной однородности материала из одного слитка, или из партии, или даже из различных партий исходного кремния.

Необходимо было исследовать (особенно в отношении бора), в какой степени применение технического кварца может влиять на результаты зонной очистки кремния. Для оценки этого возможного ограничения необходимо знать степень взаимодействия плавленого кварца с расплавленным кремнием. Это взаимодействие было определено из потери веса кубиков из плавленого кварца, находившихся в контакте с расплавленным кремнием при различных температурах. Реакция ясно выявляла поверхность контакта между кварцем и кремнием. На фиг. 4 изображена зависимость потери веса на 1 *см*² за 1 час от температуры кремния. Если принять, что скорость взаимодействия между кварцем и расплавленным кремнием равна 5 *мг/см²час*, то можно вычислить, что во время зонной

плавки может раствориться около 10^{14} атомов бора в 1 $см^3$ кремния на каждую часть на миллион бора в кварце. Концентрация бора в использованном кварце порядка нескольких десятков частей на миллион. Практически был получен материал с удельным сопротивлением свыше 300 $ом \cdot см$, или с концентрацией носителей менее $5 \cdot 10^{13}$ в 1 $см^3$. Реакция между кварцем и расплавленным кремнием может быть сведена к минимуму, если поддерживать расплавленный кремний при температуре, близкой к температуре плавления, что находится в согласии с условиями проведения процесса.

В дополнение к проблеме возможного загрязнения бором, попадающим из кварца, нужно отметить, что кремний, переплавленный в кварцевой аппаратуре, содержит некоторое количество кислорода [4]. В этом отношении кремний, очищенный в кварцевой лодочке, отличается от материала, полученного методом бестигельной плавки. Если требуется кремний, сравнительно свободный от кислорода, то кремний, очищенный в кварцевой лодочке, представляет удобную форму исходного материала для проведения процесса очистки методом бестигельной плавки.

Заключение

1. Описывается методика зонной очистки кремния в тонкостенных кварцевых лодочках.

2. Было найдено, что зонная очистка кремния повышает время жизни.

3. После зонной очистки получается кремний более равномерного удельного сопротивления в пределах одного слитка или одной партии исходного материала. Остающаяся примесь ведет себя как бор.

4. Применение технического кварца не обязательно ограничивает чистоту очищенного зонной плавкой кремния, если начальная концентрация плохо отделяемых примесей в Si (предположительно B) более $5 \cdot 10^{13}$ носителей на 1 $см^3$ (300 $ом \cdot см$). Однако следует иметь в виду, что кремний, очищенный в кварцевой лодочке, не свободен от кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pfann W. G., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, 194, 747 (1952).
2. Keck P. H., Van Horn W., Soled J., MacDonald A., *Rev. Sci. Instr.*, 25, 331 (1954).
3. Gallagher C. J., *Phys. Rev.*, 88, 721 (1952).
4. Kaiser W., Keck P. H., Lange C. F., *Phys. Rev.*, 101, 1264 (1956).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЗАТРАВОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ [1])

Грин

Монокристаллы полупроводниковых материалов обычно выращиваются по методу Чохральского с применением затравок. Для таких твердых материалов, как кремний и германий, обычный и довольно трудоемкий метод изготовления затравок состоит в разрезке кристалла под требуемым углом к поверхности с известным кристаллографическим направлением на стержни квадратного сечения, которые шлифовкой подгоняются к держателю.

Более легкий и значительно более быстрый метод состоит в использовании в качестве затравок стержней, полученных сверлением материала полым тонкостенным алмазным буром. После травления для снятия обработанного слоя затравки закрепляются в держателе без дальнейшей механической обработки. Затравки диаметром 6,35 *мм* и длиной 25,4 *мм* были успешно изготовлены этим методом. Буры различных размеров продаются компанией «Импрегнейтед дайамонд продактс» («Impregnated Diamond Products Ltd.») вместе с соответствующими приспособлениями для их охлаждения (например, водой). С помощью этих приспособлений можно использовать буры в обычном механическом сверлильном станке.

При помощи этого метода легко изготовить затравки с определенной ориентацией. Если на кристалле отшлифовать плоскую поверхность, ориентированную с помощью рентгеновских лучей перпендикулярно нужной оси затравки, то дальнейших измерений не потребуется; кристалл монтируется этой гранью на столе сверлильного станка, и точность ориентации затравок определяется затем только точностью станка.

[1]) Green G. W., *J. Sci. Instr.*, 34, № 2, 74 (1957).

IV. СТРУКТУРНЫЕ НЕСОВЕРШЕНСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

ДВОЙНИКИ РОСТА В КРИСТАЛЛАХ С НИЗКИМ КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ [1])

Биллиг

Установившийся рост монокристаллического слитка германия из расплава является по существу продолжением развития уже сформировавшейся кристаллической решетки. Однако часто наблюдаются двойники роста кристаллов, которые, по-видимому, вызываются некоторыми колебаниями в скорости роста; в качестве возможного механизма их образования можно предположить, что при мгновенном прекращении роста кристалла и затем при его возобновлении возникает тенденция к образованию двойника, если ориентация преимущественных плоскостей роста, т. е. плотно упакованных плоскостей (111) решетки будет ближе к направлению основного температурного градиента для двойникового кристалла, чем для исходного. Благодаря совершенной упаковке атомов в плоскости двойникования необходимая добавочная энергия для образования двойника очень мала, поэтому энергия не может служить препятствием для образования двойника, особенно если процесс начинается как кооперативное явление одновременно вдоль некоторого измеримого отрезка, а не от отдельной точки. Небольшое количество энергии, необходимое для возникновения двойника, может быть получено в результате флуктуации температуры и вызванных ими термических напряжений.

Структурные дефекты часто начинаются от места пересечения двух двойниковых плоскостей вследствие несовершенства решетки в этой области. Это особенно характерно для слитков кремния, выращенных вдоль направления [211], в котором определенные двойниковые образования, вероятно, способны распространяться вдоль направления роста.

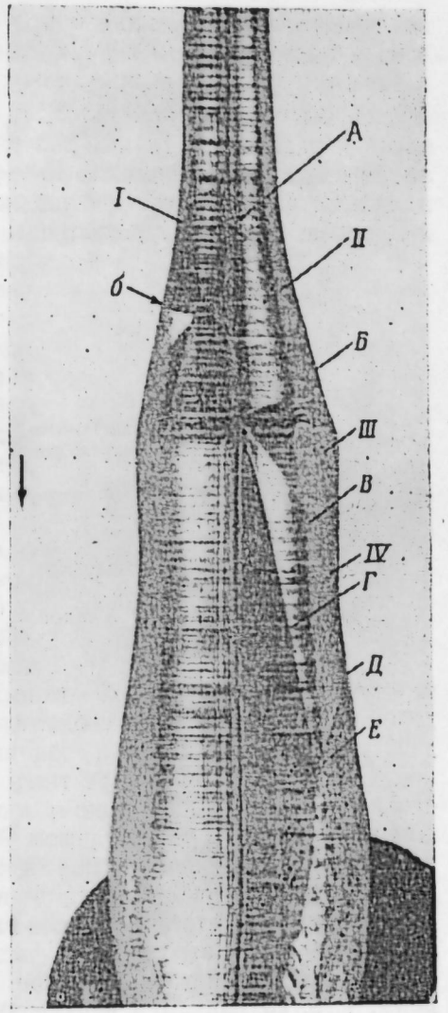
Возможные механизмы двойникования

Одной из наиболее неприятных особенностей роста монокристаллов кремния является частое образование двойников. О причинах образования двойников роста известно сравнительно мало и их возникновение часто рассматривается как случайное явление. Из фиг. 1 можно, однако, установить, что при сравнимых условиях двойникование происходит вполне закономерно. В данном случае слиток кремния разделен на две части полосой двойникования *А*, проходящей через вертикальную ось, которая совпадает с направлением [211]. В дальнейшем возник двойник у точки *б* в левой половине слитка, развиваясь вдоль двойниковой плоскости, образующей угол 70°32′ с вертикалью; несколько ниже такой же двойник повторился у точки *Б* в правой половине слитка, явившись точным отображением левого двойника.

[1]) Billig E., *J. Inst. Metals*, 83, 53—56 (1954—1955).

В принципе существуют две возможности образования двойников в процессе роста кристалла.

1) Кристалл может фактически расти как совершенный монокристалл, а двойникование, обусловленное некоторыми механическими напряжениями, может происходить в последующей стадии, т. е. в твердом состоянии. В этом случае изменение будет, по-видимому, происходить вскоре после затвердевания при температуре, близкой к точке плавления, когда сопротивление кристалла деформации, т. е. критическое напряжение сдвига, очень мало.



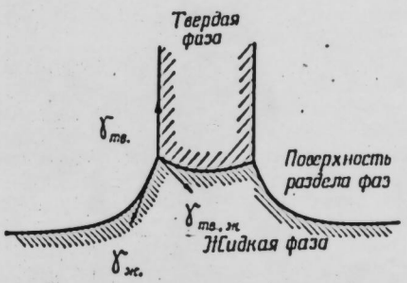
Ф и г. 1. Слиток кремния с вертикальной двойниковой пластинкой *А* и последующим двойникованием в *б*, *Б*, *В*, *Д*. × 5,6.

Вертикальные стрелки на всех фигурах указывают направление роста.

Значительные напряжения в кристалле, растущем из расплава, могут возникнуть из-за объемных изменений, которые происходят при затвердении. Рассматриваемые в настоящей работе материалы имеют открытую кристаллическую структуру и при затвердевании значительно расширяются, с увеличением объема примерно на 5—10%. Поэтому, если расплав ограничен стенками тигля или затвердевшей поверхностной коркой, в материале могут возникнуть значительные напряжения, достаточные для разрушения тигля. Такие слитки обычно имеют большое число двойников и другие структурные дефекты.

Если кристалл развивается из расплава свободно, как, например, в методе вытягивания, то эти напряжения в значительной мере

исключаются и остающиеся при этом главные силы обусловливаются поверхностным и межфазным напряжениями. На фиг. 2 показаны три растягивающие силы $\gamma_{тв.}$, $\gamma_{ж.}$ $\gamma_{тв.,ж.}$, действующие у растущей поверхности кристалла, т. е. у поверхности между твердой фазой и расплавом. Точные значения этих сил неизвестны, но величины их лежат в пределах 100—1000 *дин/см*. Если эти силы воспринимаются поверхностной пленкой толщиной в несколько атомных слоев, они будут достаточны (напряжение около 10 *кг/мм*^{2}), чтобы превысить механическую прочность слитка при высоких температурах.



Фиг. 2. Поверхность и междуфазные натяжения, действующие в плоскости раздела твердой и жидкой фаз.

Для кристаллов, выращенных при проведении этой работы, не было найдено прямых доказательств в пользу этого механизма двойникования, т. е. после затвердевания слитка.

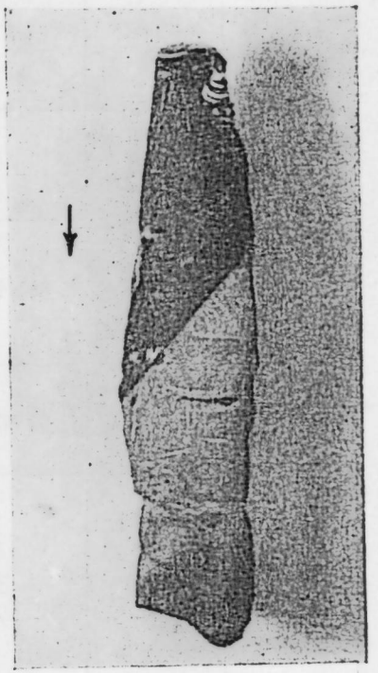
2) Другая возможность двойникования может возникнуть непосредственно при росте кристалла из расплава, т. е. в процессе отложения единичных атомных слоев. В кристаллах с интересующей нас структурой—типа алмаза или цинковой обманки—двойникование всегда наблюдается по одной из плоскостей {111}, действующих как плоскости двойникования[1]). В кристаллах с решеткой алмаза имеются четыре типа таких (октаэдрических) плоскостей, принадлежащих к одному и тому же семейству и пересекающихся друг с другом под углом 70°32′. Связь в этих материалах является сильно ковалентной и взаимодействие между атомами можно в первом приближении считать ограничивающимся ближайшими соседними атомами. Двойникование по плоскости (111) является простым нарушением укладки плотноупакованных плоскостей; оно обеспечивает полное соответствие решеток по обе стороны, т. е. сохраняются неизменными все расстояния между ближайшими соседними атомами и все углы между связями. Поэтому требуется очень малая энергия, обусловленная взаимодействием между последующими (вторыми) ближайшими соседними атомами, чтобы вызвать двойникование; монокристалл, растущий с определенной кристаллографической ориентировкой, в соответствии с этим механизмом двойникования может легко повернуться к одной из четырех других ориентировок.

[1]) Сообщение Эллиса [E l l i s W. S., *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, 188, 886 (1950)] подтверждено в лаборатории автора Родсом и Холмсом при применении обычных рентгеновских методов.

Наблюдения над поведением германия и кремния

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПЛОСКОСТЯМИ {111} И ТЕМПЕРАТУРНЫМ ГРАДИЕНТОМ

В дальнейшем будет описан возможный механизм возникновения некоторых двойников роста. В лаборатории автора в последнее время было установлено, что рост кристаллов с рассматриваемой здесь кубической структурой происходит преимущественно путем развития плоскостей решетки {111}, которые являются плоскостями, наиболее плотно упакованными атомами. Поэтому можно допустить, что в любом монокристалле полупроводниковых материалов, растущем с некоторой произвольной ориентировкой (относительно главного температурного градиента), имеется тенденция к двойникованию таким образом, чтобы после двойникования одна из систем плоскостей (111) в кристалле ближе совпадала с главным температурным градиентом, чем до двойникования. Эта тенденция может быть реализована за счет незначительных нарушений вокруг растущего кристалла.



Фиг. 3. Слиток германия с двойником. ×2.

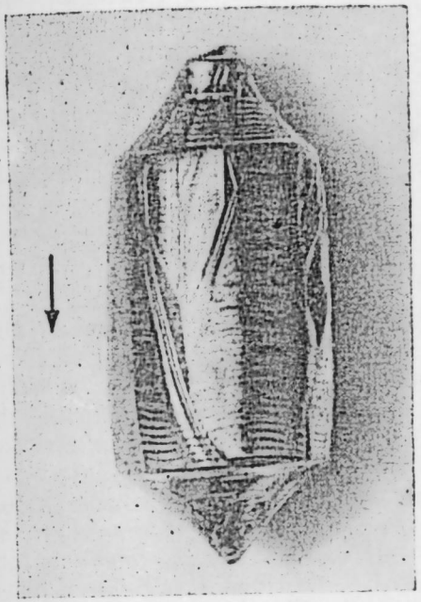
Ниже в таблице даны происходящие при двойниковании изменения в ориентации различных плоскостей (111) для четырех кристаллографически важных ориентаций растущего кристалла, т. е. [100], [110], [111] и [211]. Она выражает количественно «преимущество», достигаемое двойникованием. На фиг. 3 показано продольное сечение монокристалла германия, выращенного вдоль направления [100], когда все четыре плоскости {111} образуют угол 35°16′ с направлением роста, т. е. с главным температурным градиентом. После двойникования по любой из этих плоскостей две системы плотноупакованных плоскостей оказываются под углом 11°06′ относительно температурного градиента. Только по одному этому признаку направление [100] является наиболее склонным к двойникованию из четырех названных направлений роста.

Изменения в ориентации плоскостей (111) для различных направлений роста кристалла

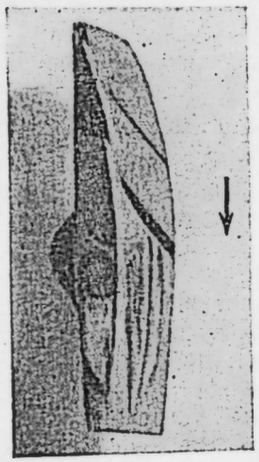
Направление роста (н. р.)	Число плоскостей (111)	Угол между плоскостями (111) и н. р.	н. р. после двойникования по этой плоскости	Число плоскостей (111) в двойнике	Угол между плоскостями (111) и н. р.
[100]	4	35°16′	[221]	2 1 1	11°06′ 35°16′ 74°12′
[110]	2	0°	[110]	2 2	0° 54°44′
	2	54°44′	[411]	1 2 1	15°48′ 33°00′ 54°44′
[111]	1	90°00′	[111]	3 1	19°28′ 90°00′
	3	19°28′	[511]	1 2 1	19°28′ 33°45′ 51°06′
[211]	1	0°	[211]	1 2 1	0° 28°08′ 70°32′
	1	70°32′	[552]	1 1 1 1	6°23′ 22°54′ 46°13′ 70°32′
	2	28°08′	[721]	1 1 1 1	18°18′ 28°08′ 38°54′ 51°49′

ЗАРОЖДЕНИЕ ДВОЙНИКОВ

Детальное исследование нескольких большей частью цилиндрических слитков германия и кремния, вытянутых из расплава, показало, что большинство двойников начинается от точки, где поверхность раздела жидкой и твердой фаз (т. е. фронт роста) выходит на поверхность, очень часто непосредственно от затравки. Двойники обычно распространяются по всей ширине слитка, пока плоскость двойникования не выходит на противоположную сторону (фиг. 3) или же пока не встречает другое зерно или границу другого двойника (фиг. 1 и 4). Двойники с вертикальной или почти вертикальной плоскостью двойникования (111) распространяются вдоль всей длины слитка (см. фиг. 1), в то время как другие двойники рано или поздно прекращаются, если слиток достаточно длинный. Это также находится в соответствии с указанным выше наблюдением, что зерна продолжают расти преимущественно вдоль плоскостей (111).



Фиг. 4. Двойниковые полосы в слитке кремния. × 2.



Фиг. 5. Сечение слитка кремния, содержащего два двойниковых слоя, начавшихся внутри слитка.

Некоторые из часто наблюдающихся двойниковых пластин могут вызываться местными нарушениями, например присутствием посторонних частиц. Такие частицы могут оказаться где-либо у фронта

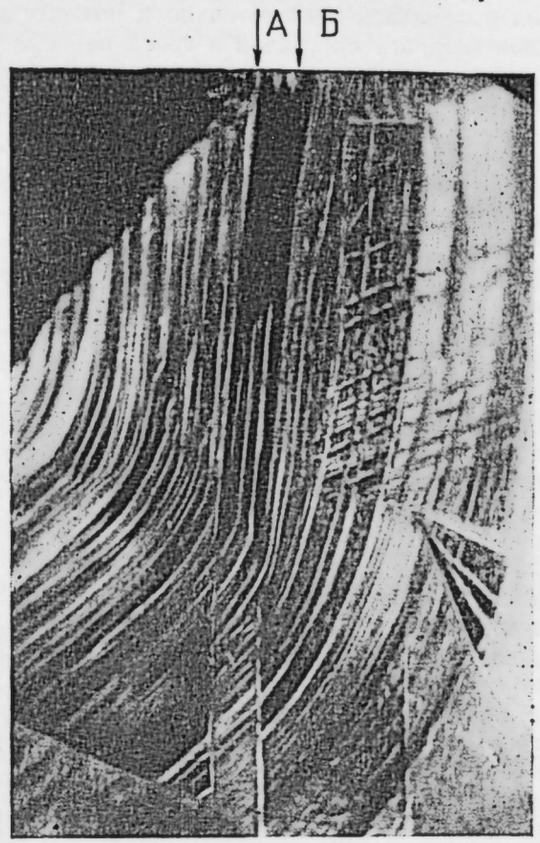
роста и двойникования кристалла, и начало образования пластинки может возникнуть внутри слитка. Как только нарушение оказывается позади продвигающегося фронта кристаллизации, кристалл возвращается к его первоначальной ориентации роста, если последняя более благоприятна, в результате чего образуется тонкая двойниковая полоса, которая будет продолжать расти в слитке, пока не выйдет на поверхность. На фиг. 5 приведено сечение части слитка кремния. Основной рост наблюдался вдоль направления [211], а двойникование, происходившее по плоскости (111), расположенной под углом 28°08′, привело к направлению роста [721] (см. таблицу), при котором наиболее благоприятная плоскость (111) составляет с вертикалью угол 18°18′. После образования двойниковой пластинки толщиной менее 1 *мм* кристалл вернулся к первоначальному направлению роста [211], при котором имеются две вертикальные плоскости (111).

ЗАРОЖДЕНИЕ ДВОЙНИКА НА УТОЛЩЕНИИ СЛИТКА

В отношении выяснения деталей механизма зарождения двойника представляет интерес слиток кремния, показанный на фиг. 6, где в плане дано утолщение [1]) слитка, на котором обнаруживаются четкие кольца роста. Эти кольца вызваны небольшими отклонениями температурного поля расплава от радиальной симметрии: так как слиток вращается в расплаве относительно его вертикальной оси, то рост ускоряется в той части слитка, которая находится на более холодной стороне расплава и уменьшается на более горячей стороне. Кольца представляют собой непрерывное повторение очертаний слитка в процессе роста; это указывает на то, что слиток, выращенный из затравки, ориентированной направлением [321] почти вертикально, на определенной стадии роста принял в поперечном сечении форму многоугольника со сторонами, соответствующими линиям пересечения плотноупакованных плоскостей {111} с поверхностью расплава. На этой стадии образовалась двойниковая пластинка *А*, где условия для ее образования, по-видимому, были особенно благоприятны; поверхность раздела твердой и жидкой фаз на этой стороне граничила на довольно большой длине, более 5 *мм*, с плоскостью (111). Когда на этой стадии рост временно задерживался температурными флуктуациями, упомянутыми выше, чтобы вновь возобновиться через некоторое время, процесс двойникования с новой ориентацией начинался одновременно вдоль всей длины (т. е. как кооперативное явление). Таким образом, очевидно, что для образования двойника от утолщения условия были значительно более благоприятные, чем для образования двойника

[1]) Верхняя часть слитка, где он расширяется от тонкой затравки до его конечного диаметра.

на цилиндрической части слитка, где двойникование обычно должно начинаться от единичной точки — вершины эллипса, образуемого пересечением плоскости двойникования с цилиндром.



Фиг. 6. Кольца роста и двойниковая пластинка между *А* и *Б* в месте утолщения слитка кремния. × 10.

В рассмотренном выше слитке двойникование происходило по плоскости (111), расположенной под углом 18° относительно вертикали, поэтому ориентация остальных трех плоскостей (111) изменилась в неблагоприятном направлении. Развившись до толщины около 0,7 *мм*, пластинка в точке *Б* возвратилась к первоначальной ориентации. Вскоре после этого слиток потерял многогранную форму и в дальнейшем вдоль этой стороны утолщения двойникование не наблюдалось. В другой половине этого слитка (не показанной на фиг. 6) двойникование произошло раньше на утолщении

вдоль другой стороны многоугольника; в этом случае, однако, плоскость двойникования была почти вертикальной; поэтому ориентация различных плоскостей (111) относительно вертикали до и после двойникования изменилась незначительно и поэтому не было особых причин для возврата кристалла к своей первоначальной ориентации. Двойникование было непрерывным без образования двойниковой пластинки.

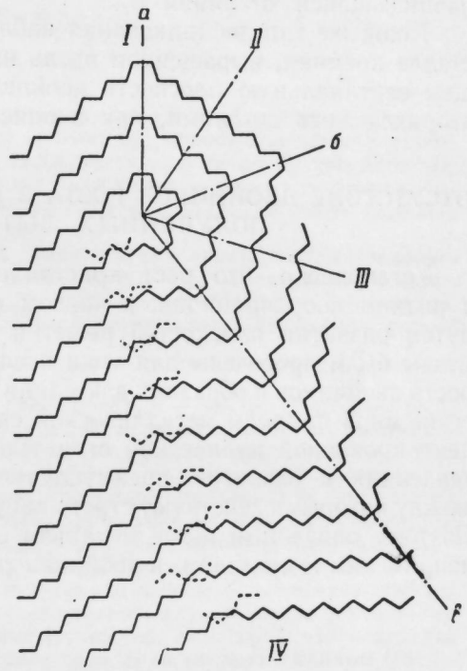
ЗАРОЖДЕНИЕ ДВОЙНИКА ОТ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Двойникование в ряде случаев начинается также от цилиндрической поверхности вытягиваемого слитка. Когда слиток растет при неизменных, установившихся условиях, т. е. с очень равномерным диаметром, он обычно остается монокристаллическим до тех пор, пока не изменится температура. Даже относительно малые изменения температуры, а следовательно, и скорости роста, продолжающиеся очень короткое время (если судить по неровностям слитка — небольшим расширениям или сужениям), являются, по-видимому, достаточными для образования двойника в этой области. Очень резкие температурные градиенты — в несколько сот °С/*см* — имеют место у поверхности раздела между жидкой и твердой фазами, и термическое сжатие слитка при вытягивании из расплава может вызвать значительные напряжения, особенно если температура изменяется неконтролируемым образом. Единичные атомы, строящие слиток, не способны, в общем, мгновенно занять новые положения равновесия, которые соответствуют изменяющемуся распределению температуры. Отклонение действительных междуатомных расстояний в любой точке от их равновесных значений, которые соответствуют мгновенной местной температуре, создает напряженное состояние в кристалле, которое в значительной степени зависит от структуры данного участка. По величине эти напряжения, равные $\alpha E \Delta T$ (где α — линейный коэффициент термического расширения, E — модуль упругости, ΔT — изменение температуры), сравнимы с низкой прочностью материала вблизи точки плавления.

АТОМНЫЕ НЕСООТВЕТСТВИЯ В ПЕРЕСЕЧЕНИИ ДВУХ ПЛОСКОСТЕЙ ДВОЙНИКОВАНИЯ

Интересное положение возникает при пересечении двух плоскостей двойникования, как, например, в слитке, показанном на фиг. 1. В данном случае слиток рос вдоль направления [211] с вертикальной плоскостью двойникования *А*, разделяющей кристалл на левую и правую половины — I и II соответственно. Когда фронт растущего слитка достиг точки *Б*, произошло новое двойникование от поверхности: плоскость двойникования *Б*, разделяющая

кристалл на области II и III, продвигалась внутрь (под углом 70°32′ к вертикали), пока не встретила первоначальную плоскость двойникования, пересекающую ее вдоль горизонтальной линии, кристаллографическое направление которой [110]. Структура этого слитка, росшего до этого момента, была совершенной, если не считать нарушений в укладке в плоскостях двойникования *А* и *Б*. Однако вдоль их пересечения совершенство в укладке в областях решетки I, II и III становится невозможным, и в результате возникших напряжений начинается дальнейшее двойникование (область IV). Это иллюстрируется на фиг. 7, на которой показано поперечное сечение слитка перпендикулярно линии пересечения. Кристаллографическая ориентировка этой линии (и плоскости поперечного сечения) одинакова для всех четырех областей кристалла — [110]. Показаны отдельные атомы, лежащие в этой плоскости, причем ближайшие соседние атомы связаны ковалентными связями, образуя цепочки, идущие вдоль различных направлений ⟨ 110 ⟩ в различных областях кристалла. Ясно обнаруживается характер несоответствий вдоль поверхности, где встречаются двойники I и IV третьего порядка. Граничная поверхность *Г* (см. фиг. 1) между областями I и IV является, таким образом, не когерентной плоскостью двойникования, а границей зерна, и это приводит к возникновению значительной энергии напряжения, величина которой соответствует энергии упругости, необходимой для искривления индивидуальных цепочек, прежде чем они встретят подобные же цепочки в другом зерне. На лауэграммах, снятых с материала вблизи этой гра



Ф и г. 7. Несоответствия в решетке, вызванные многократным двойникованием в слитке кремния с направлением роста [211] (см. фиг. 1). Цепочки связывают ближайшие соседние атомы, лежащие в плоскости (110), общей для всех четырех двойников: *I*, *II*, *III* и *IV*

а — плоскость двойникования *А*; *б* — плоскость двойникования *Б*; *в* — плоскость двойникования *В*.

ницы, обнаруживаются отражения со значительными искажениями. При дальнейшем двойниковании, начавшемся в *Д* и распространяющемся вниз от цилиндрической поверхности слитка, пересечение новой двойниковой плоскости с границей зерна *Г* привело к значительной фрагментации кристалла, за которой следует поликристаллическая область слитка значительной протяженности, начинающаяся от линии *Е*.

Такой же тип двойникования наблюдался почти в каждом кристалле кремния, выращенном вдоль направления [211] и содержащем вертикальную плоскость двойникования, со всеми точно повторяющимися деталями, как в описанном выше случае.

ОТСУТСТВИЕ ДВОЙНИКОВ РОСТА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛИТКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫТЯГИВАНИЕМ

Установлено, что рост кристаллов с кубической структурой с низким координационным числом происходит главным образом путем развития плоскостей решетки (111). Аналогичные эксперименты были проведены для меди и алюминия. Никаких признаков роста двойников в образцах алюминия и меди не обнаружено. Вследствие иной природы металлической связи у этих металлов с гранецентрированной кубической структурой наблюдается лишь слабая тенденция к развитию преимущественно таких плоскостей (111), между которыми действуют строго направленные ковалентные связи. Поэтому описанный выше механизм образования двойников роста неприменим к металлам, и двойники роста в них образуются редко.

ДЕФЕКТЫ, ВЫЗВАННЫЕ ТЕРМИЧЕСКИМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ В КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВОВ[1])

Биллиг

Кристаллы с очень открытой решеткой, как кремний, германий и другие, обладающие кубической структурой (*А4* или *В3*), имеют тенденцию к увеличению их межатомных расстояний на значительную величину при затвердевании из расплава. Это может быть причиной возникновения в них значительных напряжений, если условия таковы, что кристаллы не могут свободно расширяться при затвердевании в тигле.

Неравномерное распределение температуры в кристалле и неравномерное понижение ее при охлаждении могут вызвать пластическую деформацию даже в условиях свободного вытягивания кристаллов. Плотность дислокаций, вызванных пластическим течением в условиях радиального температурного градиента и внешних жестких стенок, дается уравнением $n = \left(\frac{\alpha}{b}\right) \frac{\partial T}{\partial r}$, где α — коэффициент термического расширения, b — вектор Бюргерса. Было вычислено распределение температуры в цилиндрическом слитке, вытянутом из расплава, и определена соответствующая плотность дислокаций.

Монокристаллы германия и кремния были получены вытягиванием из расплава при крайних значениях температурного градиента и термических напряжений. Разработан метод травления для выявления дислокаций на различных плоскостях кристалла и исследовано распределение ямок травления в объеме слитка. Установлено, что ямки травления концентрируются вблизи цилиндрической поверхности (так называемая корка) большинства слитков и особенно вблизи их верхнего и нижнего концов, в то время как центральная часть относительно свободна от ямок травления. Показано, что появление областей с высокой концентрацией ямок травления связано с кривым (вогнутым или выпуклым) фронтом кристаллизации. В центральной части слитка, где его диаметр почти постоянен, фронт кристаллизации сохраняется почти плоским и концентрация ямок травления значительно уменьшается, но резкие изменения температуры, о которых можно судить по незначительным изменениям в диаметре слитка, вызывают образование ярко выраженных полос скольжения, начинающихся от краев фронта кристаллизации. Они распространяются отсюда в горячую область слитка, пока он находится в температурной области пластической деформации. Предполагается, что тангенциальные или кольцевые напряжения, вызванные различной степенью сжатия в процессе охлаждения слитка от температуры плавления, снимаются путем сдвига, и в особенности в кристаллах, выращенных вдоль направления [100], возможно также путем полигонизации. Явления в кремнии подобны наблюдаемым в германии, но плотность ямок травления в несколько раз выше, по-видимому, из-за более высокой температуры при выращивании кристаллов.

Установлена приемлемая корреляция между плотностью ямок травления и некоторыми электрическими характеристиками слитка: временем жизни неосновных носителей, транзисторным эффектом и максимальным обратным напряжением, которое может быть достигнуто на выпрямляющем

[1]) Billig E., *Proc. Roy. Soc.*, A, 235, № 1200, 37—55 (1956).

точечном контакте. Для изготовления полупроводниковых приборов, требующих применения материалов с максимально высоким совершенством структуры, наиболее пригодны, по-видимому, области слитка вблизи его центра.

1. Введение

Структурные дефекты в кристаллах оказывают влияние на многие их свойства, особенно на такие чувствительные к структуре характеристики, как механическая прочность, поглощение излучений, подвижность электронов. Влияние структурных дефектов на электрические свойства заметно обнаруживается даже в металлах; оно значительно более сильно выражено в полупроводниках вследствие малой концентрации в них свободных носителей тока. Выделение примесей [6] и аккумуляция пространственных зарядов [18] происходят, вероятно, на дефектных центрах, вызывая рассеяние, захват и рекомбинацию носителей тока, что приводит к уменьшению подвижности и особенно времени жизни носителей. Успехи, достигнутые в последнее время в области разработки некоторых полупроводниковых приборов на базе таких полупроводников, как кремний, германий, а также соединений элементов III группы периодической системы с элементами V группы, привели к интенсификации разработки методов выращивания больших монокристаллов этих материалов с высокой степенью совершенства. Существующие в настоящее время затруднения при изготовлении транзисторов из кремния и полупроводниковых соединений, возможно, связаны с присутствием таких дефектов.

Настоящая работа посвящена исследованию остаточных несовершенств таких кристаллов, образующихся в процессе выращивания их из расплава. Можно предположить, что такие дефекты возникают непосредственно при затвердевании из расплава, т. е. на поверхности раздела между жидкостью и твердой фазой. В настоящей работе обсуждается другой механизм: предполагается, что кристалл может затвердевать с совершенной решеткой, но в дальнейшем деформируется под действием механических напряжений. Такие напряжения могут возникнуть из-за значительных изменений в параметре решетки, происходящих при затвердевании кристалла и последующем охлаждении до комнатной температуры. Объемные изменения в 10% или более не являются необычными при затвердевании; изменения такого же порядка происходят при охлаждении до комнатной температуры.

2. Затруднения, обусловленные расширением слитка, затвердевающего в жестком тигле

В то время как большинство металлов отличается значительной плотностью упаковки атомов в твердом состоянии и потому испытывает усадку (сжатие) при затвердевании из расплава, другие

твердые тела, как, например, некоторые полуметаллы и полупроводники, имеют довольно открытую структуру. Вещества со структурой алмаза ($A4$) или цинковой обманки ($B3$) — кремний, германий, антимонид индия и др.— расширяются при затвердевании. Если расширение невозможно в процессе роста кристалла, то возможно возникновение резких напряжений, которые обычно приводят к разрушению кристалла и тигля.

Это явление часто происходит при применении глубокого тигля и при таком распределении температуры, что расплав затвердевает в направлении сверху вниз. При этом затвердевающий верхний слой расплава запирает тигель, проникая в поры в стенках тигля, особенно если тигель сделан из графита. Нижняя часть расплава оказывается вследствие этого полностью заключенной в твердую оболочку и, так как все бóльшая часть содержимого тигля затвердевает внутри этой жесткой оболочки, свободное расширение становится невозможным; возникает высокое давление, которое в конечном счете вызывает напряжения в тигле, превышающие его предельную прочность. Условия более благоприятны, когда расплав затвердевает в направлении снизу вверх. Но даже в случае открытой горизонтальной лодочки на поверхности обычно затвердевает тонкая корка до затвердевания всего расплава. Далее, когда внутри замкнутого объема затвердевает последний остаток жидкости, а корка остается обычно еще пластичной, расширение приводит к прорыву корки в наиболее горячей ее точке с выдавливанием расплава в форме выпара. Из относительных объемов выпара и основной массы слитка можно часто получить хорошую оценку величины расширения при затвердевании.

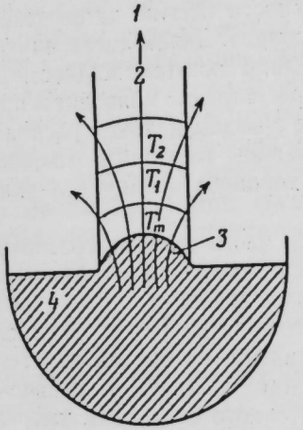
Дополнительный эффект наблюдается часто при затвердевании кремния в кварцевом тигле. Так же как с германием в графитовом тигле, в данном случае развивается высокое давление, причем кремний расширяется при затвердевании примерно на 10%, т. е. в два раза больше, чем германий. Под этим давлением и при высокой температуре возникает прочная связь между кремнием и кварцем, очевидно, за счет образования промежуточного слоя SiO_2, так что тигель, даже если он разрушается затвердевающим слитком, остается все еще прочно связанным с ним. При охлаждении от точки плавления слиток, однако, стремится оторваться от тигля из-за большого различия коэффициентов термического расширения ($0{,}55 \cdot 10^{-6}/°C$ для SiO_2 и $4{,}2 \cdot 10^{-6}/°C$ для Si). Часто связь между слитком и тиглем оказывается прочнее, чем внутри самого слитка, в результате чего последний раскалывается на части, как только температура падает ниже 900°, когда слиток не может более «подаваться» путем пластической деформации для компенсации различного термического сжатия. Этот эффект обычно не наблюдается в германии, так как связь между слитком германия и графитовым тиглем намного слабее и коэффициенты термического расши-

рения этих двух материалов довольно близки ($7{,}1 \cdot 10^{-6}$/°C для германия и $7{,}9 \cdot 10^{-6}$/°C для графита).

В результате больших напряжений в слитках, выращенных в таких жестких условиях, часто наблюдается интенсивное образование двойников. Однако беспорядочное образование новых зерен, приводящее к поликристалличности слитка, не возникает таким путем. Оно вызывается образованием центров кристаллизации, возникающих впереди продвигающегося фронта кристаллизации. Это приводит к росту новых зерен, ориентация которых случайна и не имеет связи с ориентацией основного кристалла.

3. Термические напряжения, обусловленные неравномерным охлаждением

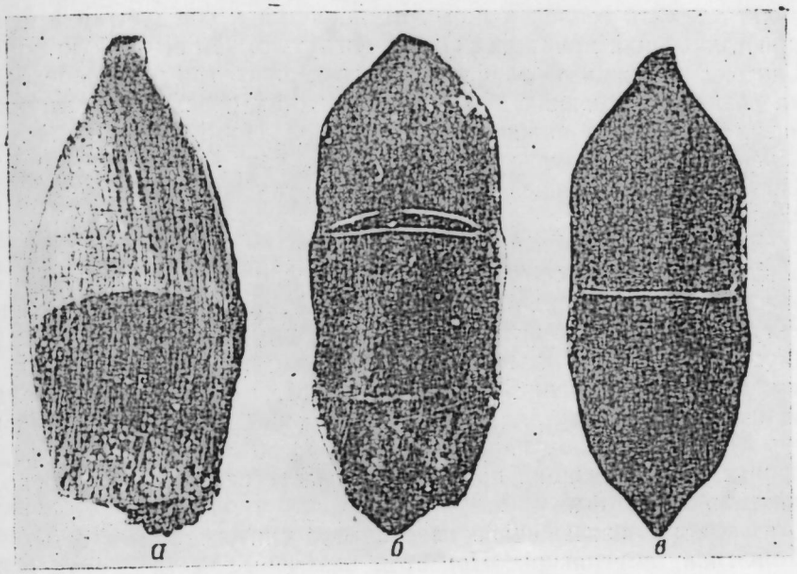
Полупроводниковые кристаллы высокой степени совершенства получают теперь не путем кристаллизации расплава в тигле (как, например, в методе Бриджмена), а вытягивают по методу Чохральского или получают по методу Киропулоса. Хотя в этих методах и отсутствуют сдерживающие стенки, такие кристаллы все же имеют определенные дефекты. Так, например, часто наблюдается двойникование у шейки кристалла, где он постепенно разрастается от тонкой затравки до конечного диаметра. Специфические черты этого явления, как, например, возникновение нескольких двойников почти точно на одном уровне по окружности какого-либо одного слитка и даже от слитка к слитку, повторяются с удивительной закономерностью [2].



Ф и г. 1. Схема вытягивания кристалла из расплава.

1 — держатель затравки; *2* — кристалл; *3* — фронт кристаллизации ($T = T_m$); *4* — расплав.

В настоящем разделе показаны причины возникновения этих и других дефектов. Некоторые из них вызываются, по-видимому, деформацией под действием термических напряжений, обусловленных неравномерным охлаждением. Рассмотрим распределение температуры в кристалле кремния в процессе его вытягивания из расплава (фиг. 1). Тепло отводится из жидкости через фронт кристаллизации в твердый слиток. Часть этого тепла, так же как и скрытое тепло кристаллизации, отводится (в осевом направлении) в более холодную верхнюю область по направлению к держателю затравки, который может быть, например, водоохлаждаемым, тогда как остальное тепло рассеивается (в радиальном направлении) радиацией с поверхности слитка в окружающее пространство. В результате тепловой поток отклоняется в радиальном направлении и изотермические поверхности, перпендикулярные к линиям теплового потока, обращаются выпуклостью вверх.



Ф и г. 2.

а — сечение кристалла кремния, протравленного для выявления p — n-перехода. × 2; *б*, *в* — сечения кристаллов кремния с p — n-переходами, выявленными $BaTiO_3$. × 2.

Этот эффект можно легко продемонстрировать. Из различных изотермических поверхностей в слитке одна, соответствующая температуре плавления, образует поверхность раздела между жидкостью и твердой фазой. В случае кристалла полупроводника определенного типа проводимости, например кремния p-типа, можно легировать расплав в определенный момент в процессе роста кристалла электрически активным элементом противоположного типа проводимости, скажем, небольшим количеством сурьмы, таким образом, чтобы часть кристалла, растущая после легирования, стала n-типа. Было показано, что такое легирование весьма эффективно в том смысле, что превращение имеет место почти одновременно по всему фронту кристаллизации. На фиг. 2, *а* показано продольное сечение монокристаллического слитка кремния, который был

выращен таким путем. После разрезки и полировки слиток был селективно протравлен [4] для выявления p- и n-областей. Форма границы между этими областями — p—n-переход — однозначно показывает, что фронт кристаллизации действительно выпуклый. Однако по мере роста кристалла уровень расплава в тигле понижается и сравнительно больше мощности индуцируется [1]) в самом слитке, особенно вблизи его цилиндрической поверхности. В результате этого тепловой поток отклоняется к оси слитка и фронт кристаллизации принимает скорее вогнутую, чем выпуклую форму. Слиток, показанный на фиг. 2, *б*, содержит три p—n-перехода [2]) на различных уровнях, причем два верхних перехода с выпуклым вверх фронтом, а нижний — с вогнутым. Почти плоский переход образуется на промежуточном уровне, как это иллюстрируется фигурой 2, *в*, относящейся к другому слитку, выращенному в очень сходных условиях.

Задача распределения температуры в цилиндрическом слитке, нагреваемом снизу со стороны круглого поперечного сечения и охлаждаемом с цилиндрической поверхности, решена в «Приложении». Результаты этих вычислений в применении к слитку кремния радиусом 1 *см*, вытягиваемому из расплава, приводятся на фиг. 12 (см. ниже «Приложение»). Они указывают, что на заданном уровне вблизи фронта кристаллизации можно ожидать разницу температур δT в радиальном направлении около 80°. Вычисленная форма фронта кристаллизации прекрасно согласуется с формой перехода, показанного на фиг. 2, *а*.

Закристаллизовавшийся из расплава слиток должен остыть до комнатной температуры. При этом различные части слитка испытывают сжатие на величину $\varepsilon = \alpha T$, соответствующую изменению температуры T рассматриваемой части. Из-за более высокой начальной температуры центральная часть слитка будет сжиматься больше, чем его внешняя часть на том же самом уровне, т. е. сердцевина слитка имеет тенденцию отделиться от «корки». Эта дифференциальная усадка $\Delta\varepsilon = \alpha\Delta T$ вызывает соответствующие напряжения в слитке, растягивающие в центральной и сжимающие во внешней частях слитка, причем величина напряжений определяется соотношением $S = E\Delta\varepsilon = E\alpha\Delta T$, где E — модуль Юнга. (Напряжения противоположного знака, т. е. сжатие внутри и растяжение снаружи, возникают в хорошо известном случае горячей посадки, когда кольцо меньших размеров нагревают до температуры, при которой оно как раз может быть надето на холодный стержень. После охлаждения до комнатной температуры образуется прочное соединение между кольцом и стержнем.)

[1]) Во всех экспериментах использовался высокочастотный индукционный нагрев.

[2]) Эти переходы были выявлены путем напыления на поверхность разрезанного слитка тонкого порошка $BaTiO_3$. При наложении смещающего напряжения в обратном направлении частицы ориентируются в сильном электрическом поле вдоль p — n-перехода подобно тому, как железные опилки ориентируются в сильном магнитном поле.

Для рассмотренного слитка термическая деформация составляет около $3\cdot10^{-4}$, а соответствующее напряжение — около 10^8 *дин·см*$^{-2}$, т. е. того же порядка величины, что и предел текучести многих монокристаллических металлов, — около 1 *кг/мм*^{2}; таким образом, опасность возникновения дефектов за счет термических напряжений вполне реальна.

Одним из путей уменьшения термических напряжений является обеспечение условий, при которых поверхность раздела между расплавом и слитком сохраняется плоской в течение всего процесса выращивания кристалла. Это может быть достигнуто до некоторой степени при применении метода Чохральского со специальной конструкцией нагревателя; затвердевание же в горизонтальной лодочке (как это имеет место и в печи для зонной плавки) обычно происходит вдоль границы раздела, которая значительно искажена из-за отсутствия радиальной симметрии теплового потока, вследствие чего кристаллы получаются с очень несовершенной структурой.

4. Ожидаемый порядок величины деформаций и напряжений

Вычисление термических напряжений в изотропной упругой среде приводит к дифференциальному уравнению четвертого порядка, общее решение которого представляет некоторые математические трудности. Ситуация осложняется при более высоких температурах, когда величина напряжений, возникающих в среде, выше предела текучести, как это имеет место в кристаллах, растущих из расплава. Это применимо не только к металлам, но также к таким материалам, как кремний, германий и другие, которые, будучи твердыми и хрупкими при комнатной температуре, становятся пластичными при повышенных температурах [9]. Хотя некоторые данные о прочности ряда подобных материалов и имеются, но количественных сведений об изменении их модулей упругости особенно при высоких температурах нет [1]).

Однако порядок величин деформации и напряжений можно оценить следующим путем. Рассмотрим сначала тонкую плоскую пла-

[1]) Измерения констант упругости были проведены от очень низких температур до температур плавления многих металлов в поликристаллической форме, а также для некоторых монокристаллов [13, 19, 20]. Они показывают монотонный спад модуля упругости с повышением температуры. Для исследованных монокристаллических образцов металлов модуль упругости падает почти линейно от значений его при 0° К приблизительно до половины этих значений при температурах вблизи точки плавления. Выше некоторой температуры падение тем сильнее, чем выше содержание примесей в кристалле.

стину (длиной z и толщиной δr) в равномерном температурном поле. Приложение температурного градиента $\left(\frac{\delta T}{\delta r}\right)$ вдоль ее толщины приведет к искривлению пластины из-за расширения ($\delta z = \alpha z \delta T$) нагретой стороны. Как следует из элементарной геометрии, кривизна изгиба равна

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{z}\frac{\delta z}{\delta r} = \alpha \frac{\delta T}{\delta r}. \qquad (1)$$

Если деформации пластины ничто не препятствует, это нарушение не вызовет напряжений, и после снятия температурного градиента пластина возвратится к своей первоначальной форме. Рассмотрим теперь случай, когда пластина сохраняет в процессе нагрева свою первоначальную плоскую форму за счет действующих извне ограничений. Это потребует приложения изгибающего момента для создания кривизны, равной и противоположной кривизне, которая вызывается температурным градиентом. Приложение такого изгибающего момента вызовет сжатие горячей стороны и растяжение холодной. Если температура достаточно высока, чтобы пластина приобрела пластические свойства, то напряжения снимаются и пластическое течение приводит к соответствующей деформации. После снятия температурного градиента и действующих извне ограничений мы найдем, что пластина претерпела остаточную деформацию.

Такой пластический изгиб соответствует введению краевых дислокаций, плотность n которых определяется кривизной пластины $n = (Rb)^{-1}$, где b — вектор Бюргерса введенной дислокации. Плотность дислокационных линий, вызванных приложением положительного или отрицательного температурного градиента в условиях действовавших извне ограничений и пластического течения, дается уравнением

$$n = \frac{\alpha}{b}\frac{\delta T}{\delta r}. \qquad (2)$$

Цилиндрический слиток при наличии радиального температурного градиента также не может свободно расширяться в соответствии с распределением температуры в нем; этому препятствует его симметрия вращения. Если напряжения превышают предел упругости, то пластическое течение и в этом случае вызовет возникновение дислокаций; плотность их в первом приближении будет определяться тем же уравнением (2). Возьмем в качестве примера слиток кремния, рассмотренный в «Приложении». При охлаждении его от температуры, соответствующей точке затвердевания, в температурном интервале пластической деформации радиальный градиент у поверхности падает до величины $\frac{\delta T}{\delta r}$ (равной 264° С/*см*, согласно

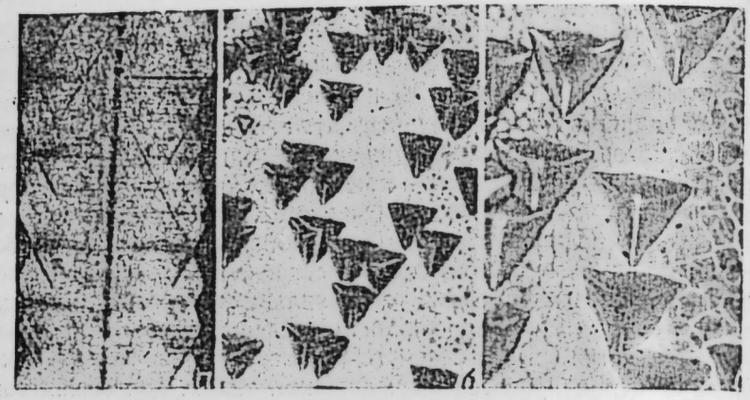
«Приложению»). При линейном коэффициенте расширения $\alpha = 4{,}2 \cdot 10^{-6}$ /° С и векторе Бюргерса $b = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см* это вызовет радиальный градиент деформации, эквивалентный изгибу на радиус около 9 *м*, согласно уравнению (1). В терминах мозаики полигонизованной структуры отдельные блоки размером, скажем, 1 *мм* будут дезориентированы примерно на 20 дуговых секунд. Соответствующая плотность дислокаций будет $n = 3{,}2 \cdot 10^4$ *см*$^{-2}$.

5. Экспериментальная часть

Рассмотренный выше механизм, т. е. искажение решетки в результате термических напряжений, возникающих вследствие неравномерного охлаждения и приводящих к пластической деформации, можно применить к любому кристаллу, выращенному из расплава, особенно к кристаллам с высокой точкой плавления, большим коэффициентом термического расширения и низкой теплопроводностью, независимо от того, являются ли они металлами, изоляторами или полупроводниками. Давно уже известно, что текстура кристалла, выращиваемого из расплава, зависит от различных параметров процесса выращивания, таких, как общая конструкция и расположение нагревательного устройства (выращивание в горизонтальной лодочке, свободное вытягивание и т. д.), скорость роста кристалла, температурный градиент у поверхности раздела между твердой и жидкой фазами и т. д. Подробно влияние этих параметров на текстуру кристалла до сих пор, однако, полностью не изучено. В свете положений, рассмотренных выше, по-видимому, вполне возможно, что по крайней мере некоторые из наблюдаемых дефектов могут быть обусловлены возникновением термических напряжений в процессе роста кристалла.

Чтобы установить, какие из этих параметров особенно вызывают возникновение дефектов, было решено вырастить несколько кристаллов германия и кремния в крайних условиях. Эти материалы были выбраны потому, что в настоящее время они могут быть изготовлены чрезвычайно высокой степени чистоты, а также потому, что они являются полупроводниками и на них можно провести корреляцию между электрическими характеристиками подвижности и времени жизни носителей тока, с одной стороны, и несовершенствами кристалла — с другой. Было проведено предварительное исследование для установления техники выявления дислокаций, которые могут присутствовать в кристалле. Были опробованы различные химические травители, описанные Мак-Келви и Лонджини [15], такие, как кислотные и щелочные травители или окислительные реагенты, в частности CP-4, HF + HNO_3, KOH, H_2O_2, $AgNO_3$, но наилучшие результаты были получены при применении

$K_3Fe(CN)_6$[1]). Было найдено, что при применении этого травителя для кристалла германия можно легко получить ямки травления на плоскости {111}. Большие естественные грани с такой ориентацией легко образуются на дендритах, получаемых по методу, описанному Биллигом [3]. На фиг. 3 видно, что отдельные ямки травления на такой поверхности располагаются в виде рядов и имеют однородные размеры и высокую степень совершенства. Ямки представляют

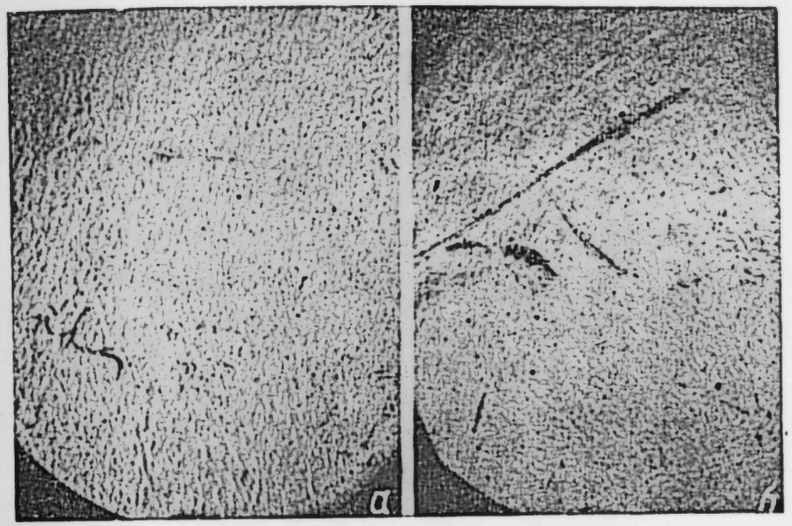


Фиг. 3. Ямки травления на дендрите германия.
а — × 8; *б* — × 256; *в* — × 510.

собой в общем полые тетраэдры и имеют очертания равностороннего треугольника (фиг. 3, *в*).

Предварительное исследование ряда монокристаллических слитков германия, полученных в нашей лаборатории, выявило большое число ямок травления, большинство которых располагалось кристаллографически закономерно. Два слитка были специально вытянуты из почти собственного по проводимости материала, с применением затравочного кристалла, ориентированного в направлении [111] почти параллельно оси роста слитка. Эти два слитка были получены в почти идентичных условиях, за исключением лишь того, что один (№ 133) был вытянут в условиях значительных температурных градиентов (а отсюда и в условиях термических напряжений), в то время как в другом слитке (№ 134) температурные градиенты и термические напряжения были сведены к минимуму как в процессе роста, так и в последующем за ним периоде охлаждения. Оба слитка были затем разрезаны на пластинки перпендикулярно оси выращивания; поверхности пластин были протравлены для выявления дислокационных ямок. На фотографиях (фиг. 4 — слиток № 134 и фиг. 5 — слиток № 133) показаны протравленные поперечные сечения слитков, взятые на различных уровнях. Эти два

[1]) Это осуществлялось путем шлифовки исследуемой поверхности на серии наждачных бумаг «Коросил» № 300, 400, 500 и 600, полировки алмазной пастой со средним размером зерна сначала 6 *мк*, а затем 1 *мк* на сукне «Селвит», увлажненном уайтспиритом. Затем образец полировался химически путем погружения его на 15 сек. в горячую кислотную ванну ($HNO_3 + HF + H_2O$). Собственно травление осуществлялось в кипящем растворе 8 *г* $K_3Fe(CN)_6$ + 12 *г* KOH + 100 *мл* H_2O (дист.) в течение 2—5 мин.



Фиг. 4. Ямки травления на поперечном сечении германиевого слитка № 134, выращенного вдоль направления [111] при наличии небольших температурных градиентов. × 8.
а — сечение на 10 *мм* ниже начала слитка; *б* — сечение на 32 *мм* ниже начала слитка.

слитка резко отличаются друг от друга. В то время как в слитке № 134 плотность ямок травления очень мала (около $6 \cdot 10^3$ *см*$^{-2}$) и довольно равномерна по всему объему, в слитке № 133 наблюдается совершенно иная картина: вблизи верхней части слитка (верх фиг. 5, *а*) плотность довольно низкая и практически равномерная (около $4 \cdot 10^3$ *см*$^{-2}$); на сечениях вниз по слитку плотность возрастает вначале постепенно, а затем более резко, до более высоких значений у нижнего конца слитка (фиг. 5, *б*). Здесь ямки травления образуют триангулярную систему линий на горизонтальной плоскости (111) поперечного сечения[1]). Как видно из фиг. 5, *б*, ямки

[1]) Поперечное сечение, показанное на фиг. 5, *б*, на самом деле лежит под углом около 5° к плоскости (111), и как общая картина линий ямок травления, так и отдельные ямки несколько растянуты.

травления концентрируются вдоль «линий травления», параллельных трем направлениям ⟨ 1$\bar{1}$0 ⟩, в то время как пространство между ними относительно свободно от ямок травления. Подобные же картины из ямок травления наблюдаются на трех естественных гранях, образовавшихся на «цилиндрических» поверхностях слитка в процессе его роста (фиг. 5, *д*, *е*)[1]). Отдельные линии травления на поперечном сечении можно было проследить до выхода через края

Плотности ямок травления в двух монокристаллических слитках, вытянутых вдоль направления [111] из очищенного зонной плавкой (почти собственной проводимости) германия

Номер слитка	Температурный градиент в процессе роста	Положение поперечного сечения вниз от начала слитка, *мм*	Удельное электросопротивление, *ом·см*	Время жизни, *мксек*	Плотность ямок травления, $см^{-2}$
134	Малый	10	~66	~550	Равномерное распределение $6 \cdot 10^3$
		32	~66	~550	Равномерное распределение $6 \cdot 10^3$
		5	65	>600[1])	Равномерное распределение $4 \cdot 10^3$
		20	50 (*n*-тип)	~550	
133	Большой	29	22 (*n*-тип)	~100	Ямки сконцентрированы вдоль ⟨ 110 ⟩, $7 \cdot 10^4$ у центра, $10 \cdot 10^4$ у края
		29—34	—	—	Ямки сконцентрированы вдоль ⟨ 1$\bar{1}$0 ⟩, $16 \cdot 10^4$ на внешних гранях, линейная плотность $2 \cdot 10^3$ $см^{-1}$

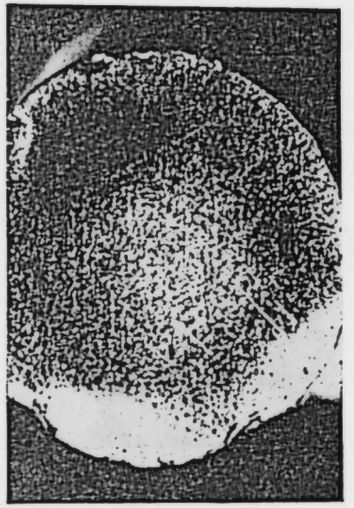
[1]) Примененный нами метод измерения времени жизни [21] не позволяет определить действительных значений времени жизни выше 600 *мксек*.

сечения к внешним граням. В каждом случае эти линии оказываются выходами различных плоскостей {111} с наиболее плотной упаковкой в кристалле. Они следуют вдоль любой такой плоскости от ме-

[1]) На этих гранях отдельные ямки травления и системы линий представляют совершенно правильные равносторонние контуры.

ста ее пересечения с цилиндрической поверхностью слитка и поднимаются отсюда в направлении к оси слитка (см. также фиг. 10, *б*). Резюмируя, можно сказать, что полосы травления лежат на четырех плоскостях {111} кристалла, которые все вместе образуют четырехгранную пирамиду. Можно предположить, что они вызваны скольжением, обусловленным термическими напряжениями. Как обычно, скольжение ограничивается только немногими из всех доступных плоскостей {111}, что приводит к более или менее заметным полосам скольжения.

Плотность выявленных ямок травления практически не зависит от времени травления.[1]) Они являются характеристикой скорее самого кристалла, чем избранного режима травления, и, по-видимому, соответствуют пересечению отдельных дислокационных линий с поверхностью травления [22]. Подсчет ямок дает приближенные результаты, показанные в таблице. Было найдено, что несколько других слитков с ориентировкой [111], которые были выращены до этих экспериментов, дают картину травления, соответствующую в общем скорее слитку № 133, чем № 134. На фиг. 6, относящейся к другому слитку германия, показана картина, замеченная в ряде слитков, а именно наличие относительно свободной от ямок кольцевой области в поперечном сечении. Если наша интерпретация происхождения ямок травления правильна, это приводит к выводу, что напряжения в слитке в значительной мере концентрируются в поверхностной корке и в центральной части слитка. Высокая концентрация ямок в поверхностном слое особенно заметна в кри-

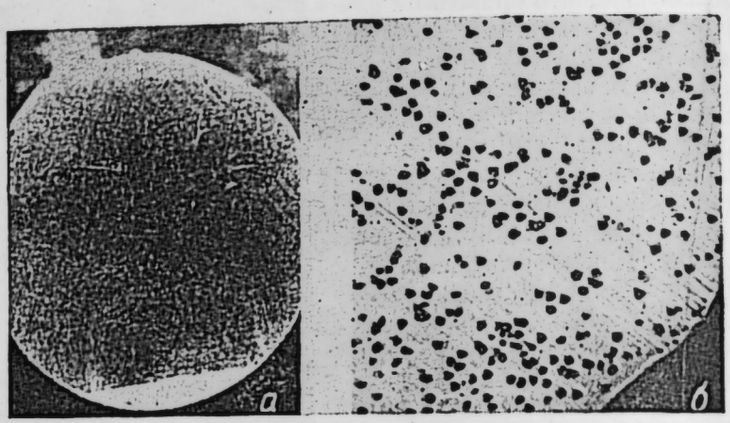


Фиг. 6. Ямки травления на германиевом слитке № 97, выращенном параллельно [111]. Видна кольцевая область, относительно свободная от ямок. × 3,2.

[1]) Микрофотографии одного и того же места были получены при увеличениях в 50 и 200 раз на нескольких образцах с возрастающей длительностью травления. Было найдено, что спустя определенное время не образуется новых ямок травления, но размеры уже имеющихся ямок увеличиваются с течением времени. Желательно не превышать минимального времени травления, чтобы избежать слишком большого перекрытия отдельных ямок. Для данного травителя ямки возрастают, например, до размера 25 *мк* в течение 3 мин., а плотности ямок до 10^6 $см^{-2}$ можно подсчитать довольно легко. Для больших плотностей степень травления следует уменьшить с целью ограничения размеров отдельных ямок.

сталлах кремния, где она простирается на глубину от 1 до 2 *мм* (фиг. 7).

Описанные картины травления легче всего наблюдаются на сечениях (111) или на естественных гранях той же самой ориентировки. Таких простых картин не наблюдается на плоскостях, отклоняющихся от этой ориентировки более чем на несколько градусов (по крайней мере для ряда испытанных до сих пор травителей).



Фиг. 7. Ямки травления на поперечном сечении кремниевого слитка № 54, выращенного вдоль [111].
а — × 3,2; *б* — × 90.

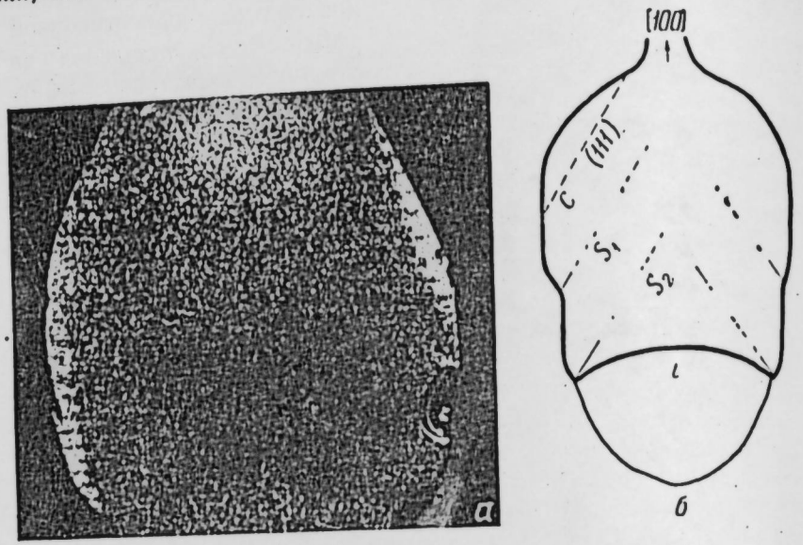
Для изучения распределения ямок травления на сечениях, не перпендикулярных к оси роста, было выращено несколько кристаллов с различной ориентировкой и были сделаны различные сечения вдоль той или другой из четырех возможных плоскостей {111}. На фиг. 8, *а* показано, например, продольное сечение слитка № 152, выращенного в направлении [1$\bar{1}$0]. Сечение вдоль слитка было сделано по плоскости (111). Травление дает отчетливую картину с ямками, расположенными главным образом вдоль линий, параллельных двум из направлений ⟨1$\bar{1}$0⟩, составляющих угол ± 60° с вертикальной осью. Имеется всего несколько линий вдоль третьего, вертикального направления ⟨1$\bar{1}$0⟩, вдоль которого имел место очень слабый сдвиг. Ямки сильно концентрируются в начальной части слитка и особенно в его конце. В основной части слитка, где диаметр почти постоянен, плотность ямок гораздо меньше и особенно мала глубоко внутри слитка. Распределение ямок травления вдоль кристалла хорошо иллюстрируется их распределением на двух основных гранях какого-либо дендрита (фиг. 3, *а*). Направление роста дендритов кремния и германия лежит вдоль [2$\bar{1}$1], и их основными гранями являются почти совершенные плоскости (111). В самом деле, многие детали картины травления совершенно сходны с деталями картины на продольном сечении слитка с ориентировкой [1$\bar{1}$0]. Линии травления на дендрите, показанном на фиг. 3, *а*, также располагаются вдоль трех направлений скольжения ⟨1$\bar{1}$0⟩, но они теперь составляют угол ± 30° и 90° с вертикальным направлением роста. Очень заметная линия ямок, идущая в вертикальном направлении вдоль центра дендрита, по-видимому, обусловлена другими причинами. В таких дендритных кристаллах, растущих при чрезвычайно больших скоростях [3], имеют место резкие температурные градиенты, и они вызывают образование большого числа ямок травления. В настоящее время проводится детальное изучение распределения ямок в дендритных кристаллах.



Фиг. 8. Ямки травления на продольном сечении [плоскость (111) проходит через ось роста] двух германиевых слитков, выращенных вдоль [1$\bar{1}$0].
а — слиток № 152. × 2⅔; *б* — донная часть слитка № 142. × 22.

Дальнейшая проверка влияния крайних температурных градиентов была проведена путем повторения предыдущего эксперимента, за исключением того, что на этот раз было выращено два

слитка вдоль направления [100] вместо [111]. Слитки были разрезаны под прямым углом к направлению роста и протравлены так же, как ранее. Ямки травления опять были отчетливыми, но их расположение оказалось довольно беспорядочным и они не следовали вдоль какого-либо определенного кристаллографического направления, как это было в случае поперечных сечений (111). В слитке



Фиг. 9. Ямки травления на наклонном сечении вдоль плоскости (111) германиевого слитка № 137, выращенного вдоль [100].

а — × 5,2; *б* — положение сечения *c* и возникновение линий скольжения S от фронта кристаллизации *l*.

№ 126, вытянутом в условиях, обеспечивающих небольшие температурные градиенты, плотность ямок травления была очень мала, в то время как в слитке № 127, вытянутом при значительных температурных градиентах, имеет место высокая концентрация ямок в некоторых беспорядочно расположенных областях поперечного сечения с участками между этими областями, сравнительно свободными от ямок. В наклонном сечении вблизи перехода от затравки к диаметру слитка (под углом 35°16′ [1]) к оси роста) вдоль плоскости (111) в подобном же образом ориентированном кристалле № 137 обнаружена высокая концентрация ямок вблизи начала слитка (фиг. 9).

Другой слиток (№ 136), вытянутый в тех же самых условиях вдоль направления [100], дал совершенно такие же результаты.

[1]) В оригинале ошибочно дано 19°. — *Прим. ред.*

На фиг. 10, *а* показана интересная особенность этого слитка. На поперечном сечении слитка, представляющем собой плоскость (100), длинный и почти прямолинейный ряд конических ямок травления тянется в направлении [1$\bar{1}$0] от поверхности слитка до глубины примерно 5 *мм* — почти до его центра. Регулярное расстояние между этими ямками (см. фиг. 10, *в*), равное $8{,}7 \cdot 10^{-4}$ *см*, указывает [22], что ямки соответствуют отдельным дислокационным линиям и что граничная плоскость под малым углом, проходящая через продольную ось, разделяет слиток на две части, которые дезориентированы примерно на 10 дуговых секунд. Эта граница, однако, не проходит через весь слиток, а простирается лишь примерно до его оси. Несоответствие между этими двумя дезориентированными частями кристалла за пределами оси проявляется в виде большого числа дислокационных линий, расположенных довольно равномерно на значительной части площади поперечного сечения (фиг. 10, *б*). Исследуемая поверхность сошлифовывалась затем на 0,127 *мм* и обрабатывалась так же, как и ранее. На фиг. 10, *г* видно, что первоначальный ряд ямок все еще остается, но, кроме него, появляется дополнительный ряд несколько меньшей плотности, параллельный первоначальному и отстоящий от него примерно на 1 *мм*. Следы этого ряда в действительности видны и на первоначальном сечении (фиг. 10, *в*), хотя плотность ямок там намного меньше. Вероятно, слиток в процессе роста разбился на несколько крупных мозаичных блоков. При дальнейшем исследовании других слитков, вытянутых вдоль направления [100], почти неизбежно обнаруживалось присутствие одной или нескольких таких границ под малыми углами.

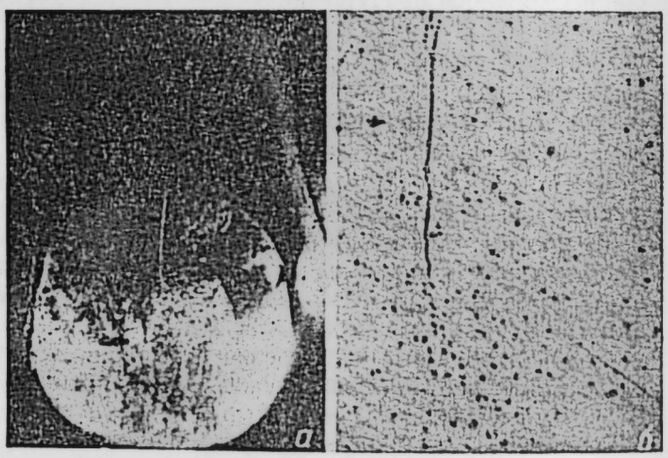
На нескольких исследованных германиевых слитках были проведены предварительные электрические измерения, которые дали результаты, обнаруживающие некоторую корреляцию с локальным изменением плотности ямок травления.

1. Слиток (№ 115) был выращен из германия с собственной проводимостью и легирован сурьмой для получения *n*-типа проводимости равной $^1/_3$ $(ом \cdot см)^{-1}$. При травлении было выявлено типичное распределение ямок травления, иллюстрируемое фиг. 6,— высокая плотность в «ядре» слитка и корка, между которыми находится сравнительно чистая кольцеобразная область. Слиток с помощью вольфрамового зонда был исследован на выпрямляющие характеристики вдоль поперечного сечения, лежащего на 8 *мм* ниже начала слитка. В области с большой плотностью ямок травления, было получено среднее значение обратного напряжения около 80 *в*, в то время как среднее значение для чистых частей сечения было равно 110—120 *в*.

2. На различных уровнях на продольных сечениях слитка № 133, о котором говорилось выше, было измерено время жизни по Вальдесу [21]. Средние значения времени жизни даны в таблице;

обнаруживается приемлемая корреляция с плотностью ямок травления. На слитке германия № 152, показанном на фиг. 8, *а*, было измерено сопротивление методом четырехточечного зонда (по Вилли-су) и время жизни неосновных носителей методом спада фотопроводимости (по Риду). Измерения обоих свойств были проведены вдоль длины слитка; для удельного сопротивления было найдено распределение, обычное для слитка, вытянутого из расплава высокой чистоты (соответствующей почти собственной проводимости), т. е. почти постоянное удельное сопротивление примерно 60 *ом·см* на большей части слитка и падение до более низкого значения, порядка 10 *ом·см*, к концу. Это распределение обусловлено естественной сегрегацией примесей при вытягивании слитка из расплава. С другой стороны, было найдено, что значения времени жизни изменяются в тесном соответствии с изменением плотности ямок травления вдоль оси слитка; в двух участках вблизи центра слитка, которые относительно свободны от ямок (фиг. 8, *а*), были найдены два ясно выраженных пика до 520 *мксек*, в то время как на обоих концах слитка наблюдалось довольно резкое падение времени жизни примерно до 150 *мксек* в полном согласии с высокой плотностью ямок травления в этих местах. Если удельное сопротивление слитка зависит главным образом от распределения примесей, то время жизни, по-видимому, определяется в основном локальной плотностью дефектов кристалла.

3. Неравномерным распределением ямок травления можно объяснить определенные трудности, наблюдаемые иногда при измере

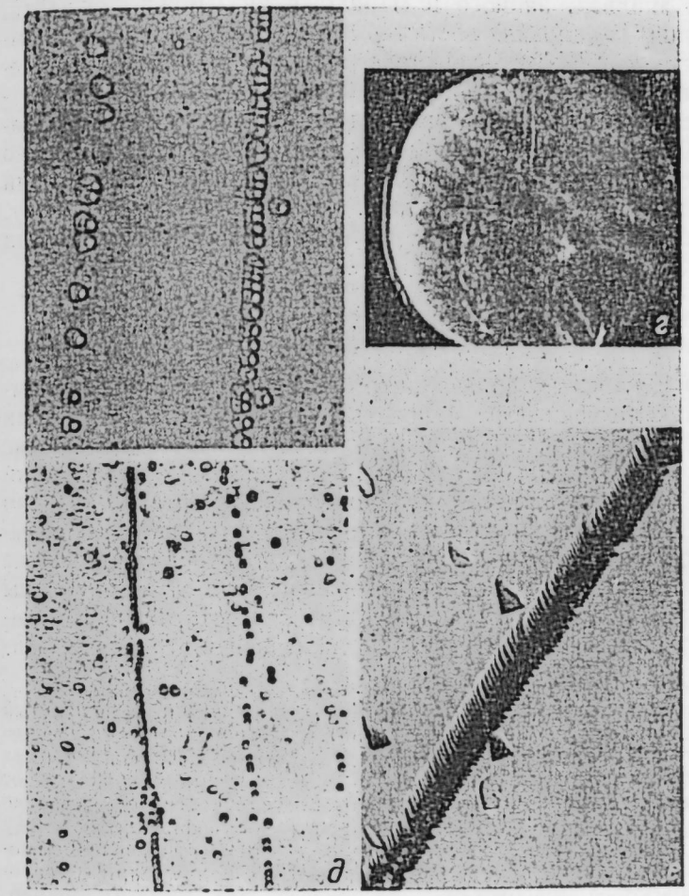


Фиг. 10. Ямки травления в германиевом слитке № 136, выращенном вдоль [100].

а — поперечное сечение. × 3; *б* — центральная часть. × 44; *в* — два ряда дислокаций посредине между поверхностью и центром слитка. × 250; *г* — то же, что и *а*, но после шлифовки поверхности на 0,127 *мм*; *д* — то же, что и *б*, но после шлифовки поверхности на 0,127 *мм*; *е* — граница под малым углом на поперечном сечении германиевого слитка № 149, выращенного вдоль [111]. × 200.

ниях времени жизни, когда спад избыточных неосновных носителей с расстоянием не следует простому соотношению, ожидаемому из геометрии измерительной схемы. Это может быть обусловлено тем, что полупроводник на самом деле не является гомогенным и изотропным, как это предполагается в вычислениях; в действительности плотность примесей и особенно дислокаций, возможно, обнаруживает значительные локальные изменения.

В нашей лаборатории в настоящее время исследуются дефекты в полученных кристаллах кремния. Делается попытка установить



корреляцию условий роста с распределением и плотностью ямок травления, с двойным лучепреломлением инфракрасного света [1]) и с интерференцией рентгеновских лучей в дополнение к обычно измеряемым электрическим свойствам. Картины травления, подобные описанным выше для кристаллов германия, уже получены, но со значительно большей плотностью ямок. На поперечном сечении слитка, полученного ранее (№ 54), наблюдается тот же самый тип трианглярного распределения линий травления, который был найден в германии, и высокая концентрация ямок более 10^5 *см*$^{-2}$, а следовательно, и напряжений, вблизи поверхности слитка (см. фиг. 7). Из анализа, данного в «Приложении», можно ожидать, что при сравнимых условиях роста термические напряжения в кремнии должны быть больше вследствие большего теплового излучения при росте кристалла, приблизительно пропорционально четвертой степени температуры плавления (по абсолютной шкале). Таким образом, в кремнии можно ожидать напряжений примерно в (1690/1210)^4 или в четыре раза выше. Измерения времени жизни в этих кристаллах дают значения около 100 *мксек*, что, по-видимому, вполне приемлемо по сравнению с результатами, полученными для германия.

6. Обсуждения результатов

Галлахер [9] впервые показал, что кристаллы германия и кремния можно пластически деформировать при высоких температурах и что в этих кристаллах происходит четко выраженное скольжение вдоль плоскостей {111}. Пирсон, Рид и Морин [17] пластически изгибали такие кристаллы и получили ряд отчетливых картин травления. Эксперименты, описанные в настоящей работе, показывают, что подобные картины травления можно обнаружить также в кристаллах кремния и германия, которые не были деформированы после выращивания, т. е. в кристаллах непосредственно после вытягивания из расплава по методу Чохральского, или в форме дендрита. Детальное обсуждение, приведенное ранее, показывает, что при выращивании таких кристаллов из расплава могут возникать большие напряжения из-за неравномерного распределения и изменений температуры. Некоторые эксперименты, описанные выше, показали, что распределение ямок травления можно значительно изменить путем изменения некоторых существенных параметров роста кристалла. Поэтому можно попытаться установить связь полученных картин травления с теми дефектами, которые возникают в процессе роста кристалла. Причиной известных затруднений в интерпретации экспериментальных результатов может быть следующее:

1) Большое число параметров, которые могут изменяться во время самого роста и при последующем охлаждении или отжиге и которые могут значительно влиять на картину напряжений и дефектов в слитке.

2) Различная техника травления (химический состав травителя, его концентрация, температура, время травления и т. д.) может выявлять различные картины на одной и той же поверхности кристалла; многие травители являются «селективными», т. е. они поразному действуют на различные кристаллографические плоскости одного и того же кристалла.

3) Сегрегация примесей у фронта кристаллизации и их диффузия в кристалл определяют их общее распределение в кристалле. Имеются некоторые данные [например, чрезвычайно высокая концентрация ямок в самом конце слитка № 142 (см. фиг. 8, *б*)], указывающие на то, что травление может скорее начинаться от примесных центров, чем непосредственно от дефектов решетки. Обычно полагают [6], что микрораспределение этих примесей обусловлено их предпочтительной сегрегацией на таких дефектах. Следует, таким образом, ожидать, что общее распределение ямок травления в сильной степени зависит от таких факторов, как скорость роста кристалла и скорость последующего охлаждения или закалки.

Хотя многие из этих факторов требуют дальнейшего изучения, некоторые определенные результаты уже установлены. Из сравнения распределения ямок травления по длине слитка (см. фиг. 9) и изменения кривизны фронта кристаллизации (см. фиг. 2) следует, по-видимому, некоторая связь между этими двумя факторами. В цилиндрической части слитка напряжения, очевидно, могут быть достаточно низкими, пока поддерживаются равномерные температура и диаметр и пока фронт кристаллизации остается плоским. Однако из-за постепенного изменения теплового потока в процессе выращивания фронт кристаллизации имеет тенденцию принимать выпуклую форму вблизи начала и вогнутую вблизи конца слитка. Из картины травления (см., например, фиг. 9) следует, что значительные напряжения возникают в начале вытягивания, когда слиток увеличивается в размерах от небольшого диаметра затравки до своей

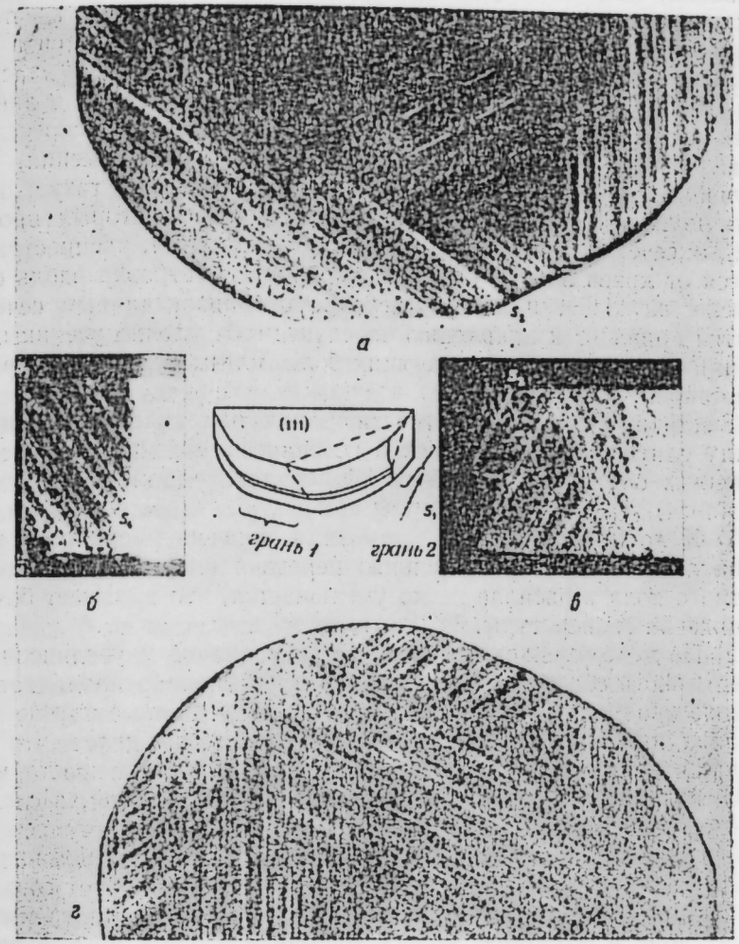
[1]) В небольшой заметке Дэш [8] сообщает, что кремний, подвергнутый действию механических напряжений, становится двояколучепреломляющим. Недавно сотрудник нашей лаборатории Фокс при просвечивании тонких пластинок кремния получил фотографии, которые, по-видимому, указывают на присутствие остаточных напряжений в некоторых слитках непосредственно после вытягивания. Однако не было установлено прямой корреляции между ними и картинами травления, рассмотренными выше. Первое явление, по-видимому, зависит главным образом от распределения напряжений в макроскопическом масштабе (пропускание поляризованного света, например, можно легко изменить приложением чисто упругих напряжений), в то время как картина травления, по-видимому, обусловлена дефектами решетки в атомном масштабе, которые могут вызываться пластической деформацией. По этой причине метод двойного лучепреломления может стать полезным инструментом при исследовании несовершенств кристалла.

конечной толщины [1]) и особенно в конце, когда флуктуации температуры наиболее велики. Поскольку кривизна фронта кристаллизации наибольшая возле периферии слитка, то корка слитка обычно значительно более напряжена, чем его внутренняя часть[2]). Это особенно применимо к слиткам кремния из-за высокого температурного градиента у поверхности.

Фиг. 11 поясняет до некоторой степени причины образования полос скольжения. На верхней и нижней поверхностях пластинки, вырезанной из самой нижней части слитка № 133, показанного на фиг. 5, *а*, видна обычная триангулярная система линий травления. Три естественные грани на цилиндрической поверхности слитка были достаточно плоскими, так что на них также выявились линии травления, и это позволило проследить отдельные полосы от одной поверхности пластинки через внешнюю грань к другой. Три системы скольжения образуют тетраэдр с вершиной, обращенной вверх. Эта пластинка была вырезана из слитка, в котором резкое повышение температуры вызвало уменьшение диаметра примерно на 0,3 *мм* на длине 0,7 *мм* слитка. Как видно на фотографиях, полоса скольжения начинается как раз на этом уровне (точки S_1 и S_4) и простирается отсюда в направлении к S_2, S_3; продолжения полос вниз не наблюдается. При более тщательном исследовании те же самые особенности были обнаружены в ряде других слитков. Многие из полос скольжения постепенно становятся менее четкими по мере удаления от поверхности и, наконец, исчезают вверху в основной массе слитка на расстоянии примерно 6 *мм* выше места их возникновения, не достигая противоположной поверхности слитка (см. верхнюю половину фиг. 8, *а*). Измерения температуры с помощью оптического пирометра вдоль слитка в процессе его вытягивания из расплава указывают на то, что на этом уровне слиток, несомненно, еще пластичен. Таким образом, полосы скольжения в процессе выра-

[1]) Было также замечено, что плотность ямок в головной части слитка выше в тех случаях, когда переход от затравки к диаметру слитка резче, чем при более постепенном переходе от затравки к основной части слитка. Но даже в этом последнем случае могут возникать напряжения, достаточные для того, чтобы вызвать двойникование на переходе у утолщения [2].

[2]) При производстве полупроводниковых приборов иногда наблюдается необычно большой разброс в их электрических характеристиках даже в приборах, которые были изготовлены при одинаковых условиях из одной и той же пластинки слитка, в которой распределение примесей совершенно равномерно. После выяснения причин неравномерного радиального распределения ямок травления (см. ниже) пластинка германия была испытана на транзисторный эффект в различных участках с помощью двух точечных электродов, сформованных соответственно как эмиттер и коллектор. Наблюдалось большое изменение коэффициента усиления тока α, причем значения, полученные вблизи края пластины, были значительно ниже, чем вблизи центра. Таким образом, по-видимому, целесообразно отбрасывать напряженные части, имеющиеся на конце или корке слитков при применении последних в производстве полупроводниковых приборов.



Фиг. 11. Возникновение полосы скольжения от уступа на поверхности (самая нижняя пластина германиевого слитка № 133, показанного на фиг. 5, *а*). × 7,2.

а — верхняя поверхность пластины; *б* — боковой вид пластинки с естественной гранью; *в* — вид пластины с другой стороны; *г* — нижняя поверхность пластины. Три выхода плоскости скольжения на поверхность показаны на схеме в виде пунктирных линий. Следуя вдоль этой линии в направлении по часовой стрелке, мы встречаем четыре угла, обозначенных S_1, S_2, S_3, S_4, начиная с нижнего левого угла.

щивания, по-видимому, берут начало от поверхности цилиндрического слитка, т. е. от края фронта кристаллизации, где термические напряжения наиболее высоки, и распространяются в верхние части горячего слитка, в пределах которых он еще пластичен (см. фиг. 9, *б*). Ясно выраженные полосы скольжения возникают всякий раз, когда происходит внезапное изменение распределения температуры, что вызывает дополнительные напряжения. Этим случайным образованием полос скольжения можно также объяснить кольцеобразные зоны, наблюдаемые на некоторых протравленных сечениях (см. фиг. 6). Полосы скольжения, распространяющиеся от краев внутрь кристалла, образуют тетраэдр вдоль серии плоскостей {111}, и их пересечение с горизонтальным сечением слитка приводит к появлению чередующихся плотно усеянных ямками и чистых областей, имеющих более или менее кольцеобразное очертание.

Быстрое увеличение плотности ямок в направлении к нижнему концу слитка, наблюдавшееся в особенности во многих ранее полученных слитках, могло быть обусловлено одной из следующих причин.

1) К концу процесса выращивания уровень расплава в тигле понижается и непосредственная передача мощности высокочастотного поля в расплав резко уменьшается, что вызывает быстрое понижение температуры.

2) По мере уменьшения количества расплава и увеличения относительного содержания в нем примесей, расплав проявляет тенденцию прилипать к одной стороне тигля, особенно в случае вытягивания кремния из кварцевого тигля. Заметим далее, что кристаллы вращаются по отношению к расплаву в процессе роста, чтобы обеспечить более равномерное распределение примесей, а следовательно, и удельной электропроводности по поперечному сечению. Таким образом, для каждого элемента поверхности вблизи нижнего конца растущего кристалла один раз за каждый оборот создается и нарушается контакт с расплавом; это должно вызывать местные флуктуации в его температуре. Дополнительные данные в пользу того, что вращение растущего слитка по отношению к расплаву может способствовать возникновению по крайней мере некоторых из наблюдающихся дефектов, приводятся Хайнесом и Хорнбеком [11], которые показали, что кристаллы кремния, выращенные с вращением, содержат примерно в 100 раз больше ловушек, чем кристаллы, выращенные без вращения.

3) В момент затвердевания последней капли расплава между слитком и тиглем возникает местное давление из-за расширения капли при затвердевании; если вращение слитка мгновенно не прекращается, между слитком и тиглем возникает трение.

4) Если в конце процесса слиток внезапно вынимают из тигля и высокочастотный нагрев прекращается, то рассеяние тепла с конца

слитка резко возрастает, поскольку тигель охлаждается. Как показывает самый простой расчет, допустимая скорость охлаждения цилиндрического слитка, при которой заданный температурный градиент у поверхности не превышается, определяется приблизительно уравнением

$$\frac{dT}{dt} \approx \frac{2K}{3cr}\frac{dT}{dr},$$

где K — удельная теплопроводность; c — удельная теплоемкость и r — радиус слитка. Для того чтобы градиент у поверхности не превышал, скажем, 1° С/*см*, слиток кремния, рассмотренный в «Приложении», должен охлаждаться со скоростью не более примерно 0,2° С/сек. по крайней мере до тех пор, пока он еще находится в температурном интервале пластической деформации.

Низкая плотность ямок, найденная в слитках № 134 и 126, специально выращенных в условиях отсутствия указанных выше осложнений, свидетельствует о том, что эти факторы, по-видимому, действительно в большой степени ответственны за образование остаточных дефектов.

В разд. 5 указывалось на то, что в поперечном сечении некоторых слитков германия, выращенных вдоль направления [100], обнаруживается длинный ряд ямок травления с почти одинаковыми расстояниями между ними. Фогель [23] показал, что такой ряд ямок разделяет два незначительно дезориентированных зерна. Из соответствия угла наклона, определенного рентгенографически, и экспериментально найденного расстояния между ямками травления он пришел к выводу, что эта граница двух зерен с малым углом относительного наклона вероятнее всего образована рядом отдельных краевых дислокаций; единичная ямка травления, по-видимому, образуется там, где дислокационная линия выходит на поверхность. Распространение подобной картины травления на значительную глубину, как показано в настоящей работе, подтверждает эту гипотезу. Отсюда следует, что кристалл, выращиваемый в направлении [100], может, по-видимому, легко расти несколькими слегка дезориентированными, т. е. наклоненными относительно оси роста, секторами.

Из геометрии решетки типа алмаза следует, что дислокационная линия может наиболее легко образоваться вдоль любого из направлений $\langle 1\bar{1}0\rangle$ в решетке. В таком случае в кристалле образуется полуплоскость с ориентацией {110}, которая ограничена зигзагообразной линией атомов, следующих вдоль направления $\langle \bar{1}\bar{1}0\rangle$. Все обнаруженные в данной работе границы под малыми углами шли вдоль направления, соответствующего выходу вертикальной плоскости $(1\bar{1}0)$, т. е. вдоль $\langle 1\bar{1}0\rangle$ на поперечном сече-

нии слитков, выращенных в направлении [100], и вдоль [2$\bar{1}$1] в слитке с направлением роста [111] (см. фиг. 10, *е*).

В кристаллах с ориентацией [100] ряд ямок, соответствующий границе под малыми углами, неизменно следует вдоль направления [1$\bar{1}$0], простираясь от поверхности слитка в радиальном направлении к его центру, в некоторой степени напоминая поверхностную трещину. Такая зарождающаяся «трещина» может быть результатом кольцевых напряжений в тангенциальном направлении, вызванных дифференциальным термическим сжатием в корке слитка. Величина угла наклона, найденная из расстояния между ямками травления и равная приблизительно 10 дуговым секундам, прекрасно согласуется со значением, вычисленным из температурного градиента (см. разд. 4). С другой стороны, в кристаллах, выращенных вдоль [111], снятие напряжений, по-видимому, обычно осуществляется путем скольжения вдоль плотноупакованных плоскостей {111}; в кристаллах, выращенных вдоль этого направления, границы под малыми углами наблюдаются довольно редко.

Сечения вдоль плоскостей кристалла, отличных от {111}, обычно дают значительно меньше сведений о дефектах, и на них в лучшем случае обнаруживается беспорядочное распределение ямок. Это является несколько неожиданным. Если бы треугольные ямки на плоскостях (111) также отвечали пересечению прямолинейных краевых дислокаций (все они лежат на трех «дислокационных стенках» вдоль остальных трех плоскостей {111}), то можно было бы ожидать, что сечение вдоль любой другой плоскости также приведет к регулярной картине травления с отдельными ямками, расположенными вдоль прямых линий. Отсутствие таких линий может быть обусловлено одной из следующих причин.

1) Отдельные дислокационные линии, выявляемые на плоскости (111) могут неглубоко проникать в кристалл; возможно, в действительности они очень короткие и образуют трехмерные дислокационные сетки, которые разделяют отдельные блоки в «микромозаичной» структуре, подобной описанной в кристаллах AgBr [12] и NaCl [1].

2) Ямки, наблюдаемые на плоскостях двух систем — (111) и (100),— могут не соответствовать одному и тому же типу дислокации. В настоящее время полагают, что макроскопическое скольжение (по крайней мере в металлах) осуществляется за счет дислокационных колец, возникающих из источников Франка-Рида; в этих кольцах присутствуют оба типа дислокаций — краевые и винтовые. Практически ничего не известно относительно детального механизма действия травителей на различные типы дислокаций, и, возможно, например, что ямки, наблюдаемые на плоскости (100), соответствуют краевым дислокациям, в то время как ямки на (111) могут соответствовать винтовым дислокациям, образовавшимся при скольжении.

3) Влияние травителя может быть весьма специфическим, в результате чего он действует на дислокационную линию только при ее пересечении с одним определенным типом плоскостей решетки, а не с каким-либо другим. Это, по-видимому, действительно имеет место для использованного нами травителя—ферроцианида калия. В то время как на точно ориентированной грани (111), например на основной грани дендрита, отдельные ямки имеют совершенно равностороннюю форму (см. фиг. 3, *в*), незначительное отклонение от этой ориентировки приводит к тому, что ямки становятся сильно вытянутыми, намного больше, чем этого можно было бы ожидать из чисто геометрических соображений, а плотность их сильно уменьшается. На плоскости, проходящей под углом примерно 15° к (111), ямки травления практически не выявляются.

Количественная оценка плотности дислокаций в различных металлах была выполнена Гайе, Хиршем и Келли [10] из ширины рентгеновских интерференционных линий. Эти исследователи нашли значения от 10^{10} до 10^{12} $см^{-2}$ для сильно деформированных меди и никеля и около $2 \cdot 10^7$ и $3 \cdot 10^8$ — для отожженной меди и алюминия соответственно. В недавней работе Куртца и Кулина [14] приводятся значительно более низкие величины для германия, лежащие в интервале от $5 \cdot 10^5$ до 10^7 $см^{-2}$. В настоящей работе непосредственный подсчет ямок травления дает еще более низкие значения, около 10^4—10^5 $см^{-2}$ для монокристаллических слитков германия. Описанный в разд. 3 приближенный расчет плотности дислокаций, ожидаемой из величины термических напряжений, дает величину 10^4—10^5 $см^{-2}$, т. е. того же порядка, как и плотность, найденная подсчетом ямок травления. Эта довольно низкая плотность дислокаций в германиевых кристаллах объясняется, по-видимому, сравнительно малой степенью деформации при термическом сжатии, равном $\alpha \Delta T \approx 0{,}1\%$. Это значение намного меньше, чем деформация при холодном или горячем пластическом деформировании металлов, где она часто на два порядка выше.

Расхождение между плотностями ямок травления, опубликованными Куртцем и Кулином [14] и найденными в настоящей работе, возможно, обусловлено различием в технике, использованной для вычисления плотности дислокаций. Возможно, в частности, что не все дислокации, приводящие к расширению рентгеновских линий, выявляются при данной технике травления. С другой стороны, расхождение может быть обусловлено действительным различием в качестве исследованных кристаллов. В частности, Куртц и Кулин не упоминают о значительных местных изменениях плотности дислокаций, замеченных во всех слитках, исследованных нами. В настоящее время проводится непосредственное сравнение этих двух типов измерения на одном и том же кристалле.

Приложение

Биллиг [3] вычислил распределение температуры вдоль тонкого стержня, который нагревался с одного конца за счет теплопроводности и охлаждался за счет излучения с его цилиндрической поверхности, т. е. предполагается, что потери тепла пропорциональны T^4. Было показано, что распределение температуры вдоль оси пропорционально $z^{-1/2}$. В настоящей работе нас интересует главным образом распределение температуры в радиальном направлении. Первое приближение к этому распределению можно получить непосредственно, если известно осевое распределение; из непрерывности теплового потока следует, что радиальный температурный градиент определяется отношением потери тепла через поверхность к теплопроводности в твердом теле [см. ниже уравнение (5)].

Предполагается следующая модель.

Круглый цилиндр радиусом a и полубесконечной длины в направлении z нагревается со стороны его нижнего основания, которое находится при постоянной температуре T_m (цилиндрический слиток в контакте с его расплавом на уровне $z = 0$). Выраженное в цилиндрических координатах дифференциальное уравнение теплопроводности для слитка при стационарных условиях имеет вид

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0. \qquad (3)$$

Одно граничное условие

$$T = T_m \qquad (4)$$

на поверхности $z = 0$; $0 \leqslant r \leqslant a$.

Другое граничное условие определяется тем, что тепло, подводимое за счет проводимости изнутри слитка, должно рассеиваться через цилиндрическую поверхность, где $r = a$, $0 < z < \infty$,

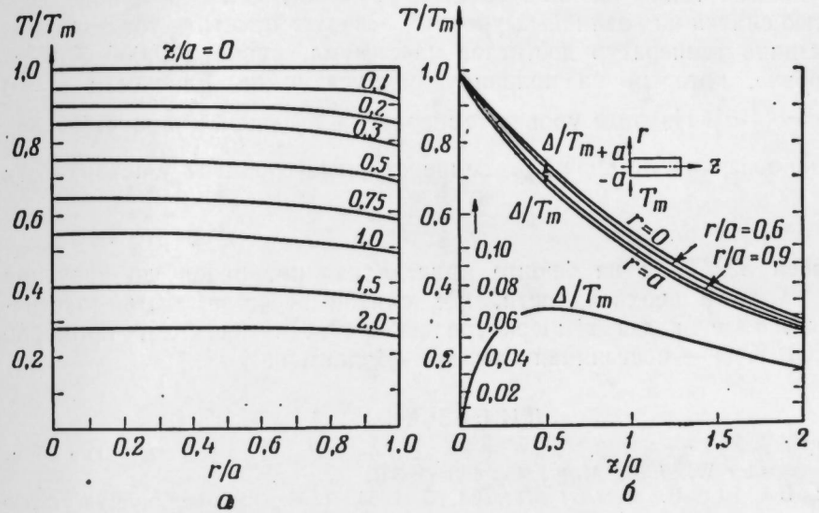
$$K\frac{\partial T}{\partial r} = HT. \qquad (5)$$

Излучательная способность H почти не зависит от температуры, пока T низка, но при более высоких температурах она пропорциональна T^3 в соответствии с излучением абсолютно черного тела. Удельная теплопроводность K зависит от температуры и пропорциональна T^{-1}. Однако для облегчения решения проблемы мы приближенно полагаем

$$h \equiv \frac{H}{K} \approx \text{const}. \qquad (6)$$

Отсюда можно получить аналитическое решение уравнения (3) [5] в терминах бесконечного ряда функций Бесселя нулевого и первого порядка

$$\frac{T}{T_m} = 2ah\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0(\alpha_n a)}\,\frac{e^{-\alpha_n z}}{(ah)^2 + (a\alpha_n)^2}, \qquad (7)$$



Ф и г. 12.

а — радиальное распределение температуры в цилиндре, который нагревается со стороны круглого поперечного сечения и охлаждается через цилиндрическую поверхность, для различных осевых расстояний z/a [вычислено из уравнения (7)]; *б* — осевое распределение температуры для различных радиусов r/a [вычислено из уравнения (7)].

где значения α_n находятся как корни уравнения

$$h_a = (\alpha_n a)\frac{J_1(\alpha_n a)}{J_0(\alpha_n a)} \equiv f(\alpha_n a), \qquad (8)$$

которое соответствует граничному условию, определяемому уравнением (5). Наккарроу [16] составил таблицы функции $f(\alpha_n a)$. Приближенное распределение температуры дается уравнением

$$\frac{T}{T_m} \approx \left[1 - \frac{ah}{2}\left(\frac{r}{a}\right)^2\right]\exp\left[-\frac{z}{a}(2ah)^{1/2}\right], \qquad (9)$$

которое указывает, что в первом приближении распределение температуры является параболическим в радиальном направлении и что в осевом направлении температура падает экспоненциально. Температура в радиальном направлении падает в соответствии с членом hr^2/a, т. е. ее падение тем резче, чем выше температурный параметр h и чем больше радиус слитка a. Распределение темпера-

туры было вычислено из уравнения (7) (для слитка кремния радиусом $a = 1$ *см* при предположении, что удельная теплопроводность $K = 0{,}14$ *вт/см·°* К; температура плавления $T_m = 1693°$ К) при $h = 0{,}229$ *см*$^{-1}$. Радиальные и осевые распределения температуры, выраженной в виде $\frac{T}{T_m}$, графически представлены на фиг. 12. Отложена также разница температур между центром и поверхностью слитка на различных уровнях. Следует отметить тот факт, что разница температур достигает максимума, равного $0{,}065\ T_m$, на уровне, который на половину радиуса выше плоскости $z = 0$ $\left(z = \frac{1}{2}a\right)$. На этом уровне температура в центре равна $0{,}750\ T_m$, а на поверхности $0{,}685\ T_m$. Температурный градиент у поверхности

$$\frac{dT}{dr} = \frac{\sigma}{K} T^4$$

равен 322° С/*см* на фронте кристаллизации, падая до значения 58° С/*см* в верхней части, где слиток перестает быть пластичным, т. е. когда температура поверхности достигает примерно 1200° К (σ — постоянная Стефана—Больцмана).

ЛИТЕРАТУРА

1. Amelinckx S., van der Vorst W., Gevers R., Dekeyser W., *Phil. Mag.*, 46, 450 (1955).
2. Billig E., *J. Inst. Met.*, 83, 53 (1954—1955); см. предыдущую статью настоящего сборника.
3. Billig E., *Proc. Roy. Soc.*, A, 229, 346 (1955).
4. Billig E., Dowd J. J., *Nature*, 172, 115 (1953).
5. Carslow H. S., Jaeger J. C., Conduction of heat in solids, Oxford, Clarendon Press, 1947.
6. Cottrell A. H., Report on the conference on Strength of Solids, London, Physical Society, 1948.
7. Czochralski J., *Z. phys. Chem.*, 92, 219 (1917).
8. Dash W. C., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 30, 11 (1955).
9. Gallagher C. J., *Phys. Rev.*, 88, 721 (1952).
10. Gaye P., Hirsch P. B., Kelly A., *Acta Met.*, 1, 315 (1953).
11. Haynes J. R., Hornbeck J. A., *Phys. Rev.*, 100, 606 (1955).
12. Hedges J. M., Mitchell J. W., *Phil. Mag.*, 44, 223 (1953).
13. Koster W., *Z. Metallkunde*, 39, 1 (1948).
14. Kurtz A. D., Kulin S. A., Lincoln Lab. Quart. Progr. Rep. Group 35, p. 31, 1 February 1953.
15. McKelvey J. P., Longini R. L., *J. Appl. Phys.*, 25, 634 (1954).
16. Nancarrow H. A., *Proc. Phys. Soc.*, 45, 462 (1933).
17. Pearson G. L., Read W. T., Jr., Morin F. J., *Phys. Rev.*, 93, 666 (1954).
18. Read W. T., Jr., *Phil. Mag.*, 45, 367 (1954).
19. Reinacher G., Scheil E., *Z. Metallkunde*, 39, 231 (1948).
20. Sutton P. M., *Phys. Rev.*, 91, 816 (1953).
21. Valdes L. B., *Proc. Inst. Radio Engrs.*, 40, 1420 (1952).
22. Vogel F. L., Jr., Pfann W. G., Corey H. E., Thomas E. E., *Phys. Rev.*, 90, 489 (1953).
23. Vogel F. L., Jr., *Acta Met.*, 3, 245 (1955).

РОСТ И ДЕФЕКТЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ[1])

Биллиг

Современные полупроводники принадлежат к группе наиболее чистых и наиболее совершенных кристаллических твердых тел. Изучение их остаточных несовершенств позволяет глубоко проникнуть в физику твердого состояния; это имеет также огромное практическое значение для развития полупроводниковых приборов.

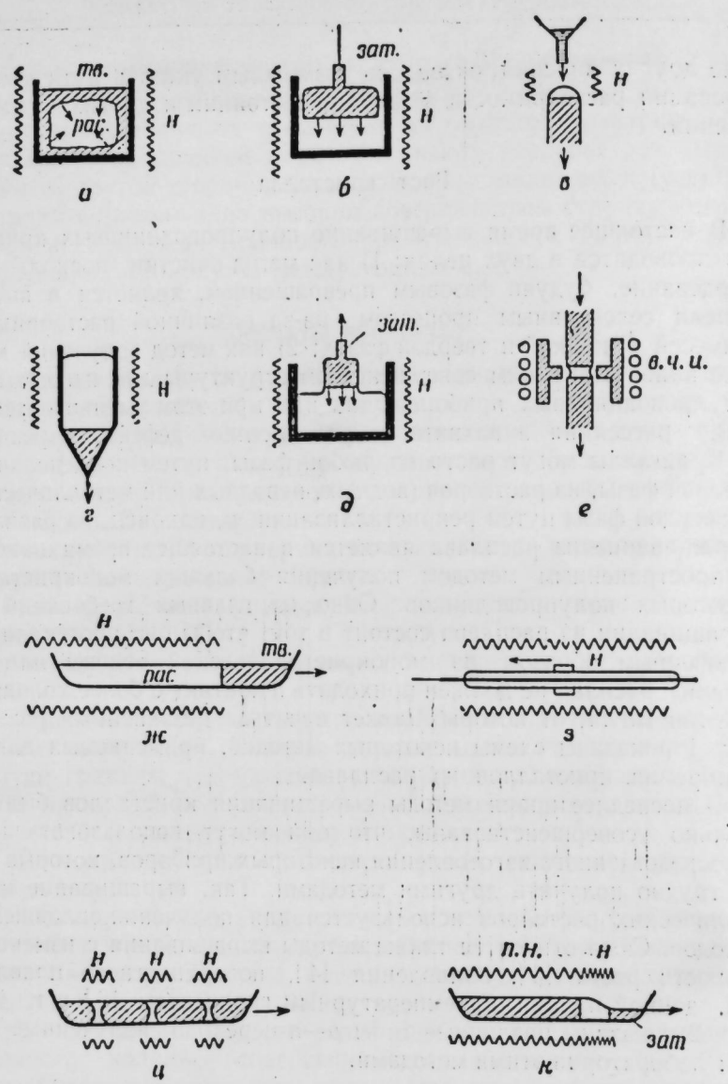
В этом докладе дан краткий обзор этого обширного вопроса и очень коротко освещены некоторые последние достижения.

Совершенные кристаллы

Силами сцепления в полупроводниках являются ковалентные связи, обусловленные целиком заполненными гибридизированными *s*—*p*-состояниями в валентных оболочках, которые приводят к очень простым энергетическим структурам зон в кристаллах: нацело заполненная валентная зона отделяется энергетическим разрывом (порядка 1 *эв*) от совершенно незаполненной зоны проводимости. Благодаря постоянству электрического потенциала по всему объему кристалла (если не считать областей, непосредственно примыкающих к атомным ядрам) совершенные полупроводниковые кристаллы ведут себя подобно вакууму; в частности, они практически совершенно свободно пропускают электроны и фотоны. Подвижность электронов чрезвычайно высока, а поглощение фотонов с низкой энергией (в области, близкой к инфракрасной) очень мало.

Типичными полупроводниками являются элементы со структурой алмаза IV группы периодической таблицы, алмазоподобные соединения элементов III—V и II—VI групп со структурой цинковой обманки или вурцита и многие другие соединения, имеющие сходную кристаллическую структуру, в которой каждый атом тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами и в которой связь является в значительной степени ковалентной. Некоторые из кристаллов этих веществ были получены чрезвычайно высокой степени чистоты и совершенства. При использовании современной техники концентрация остаточных примесей в германии и кремнии может быть понижена до уровня, не превышающего концентрацию

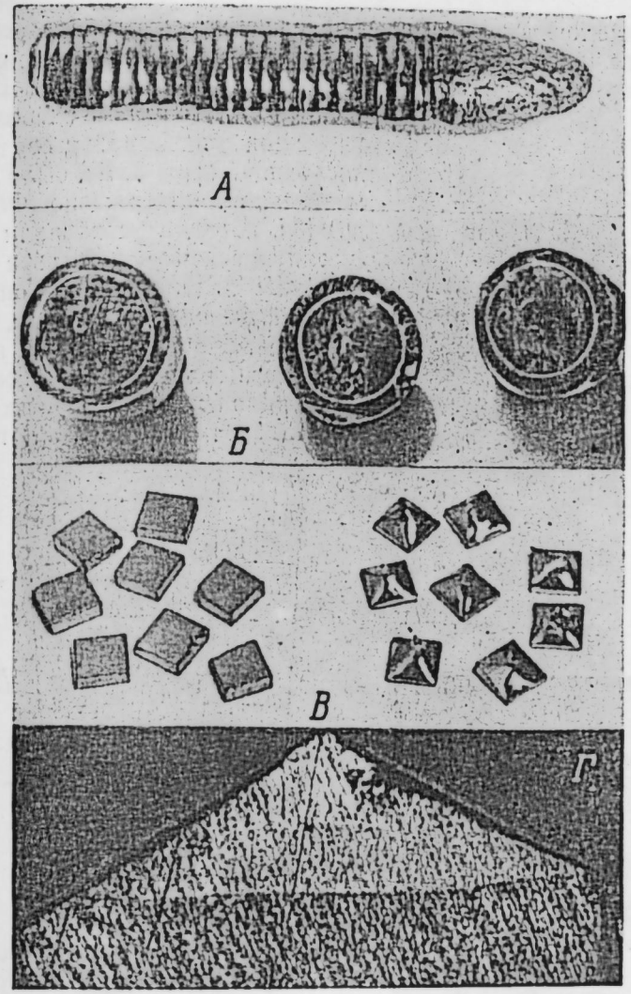
[1]) Billig E., Доклад, прочитанный на Международной конференции по полупроводникам и фосфорам в Гармишпартенкирхене 28 августа 1956 г.



Ф и г. 1. Различные методы выращивания кристаллов из расплава.

рас. — расплав, тв. — твердая фаза, ват. — затравка, н. — нагреватель, в. ч. и. — высокочастотный индуктор.

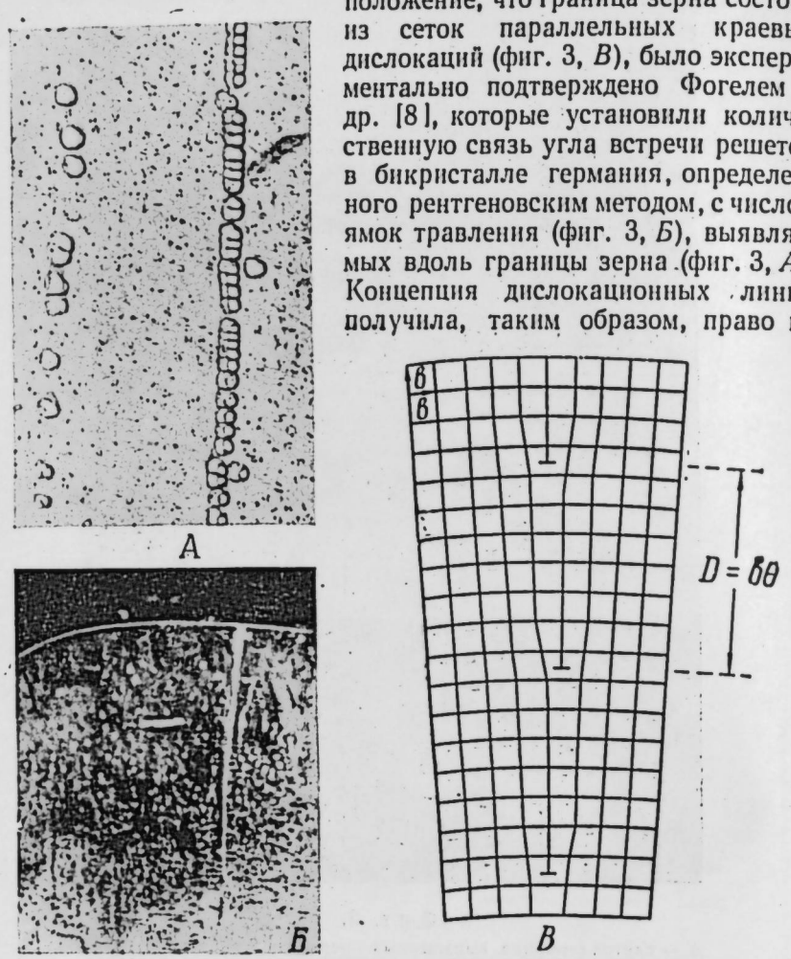
а — естественное охлаждение; *б* — метод Киропулоса; *в* — плавление верхней части, подплавление или поверхностная плавка; *г* — метод Бриджмена; *д* — вытягивание кристалла; *е* — бестигельная зонная плавка; *ж* — направленное охлаждение; *з* — зонный нагрев проволоки; *и* — многократная зонная очистка; *к* — зонное выравнивание (с нагревателем для последующего нагрева — п. н.).



Ф и г. 2.

А — слиток германия, выращенный с переменной скоростью роста и содержащий 23 *p* — *n*-перехода; *Б* — три кольцевых перехода в кремнии, выявленные с помощью порошка $BaTiO_3$; *В* — несколько пластин кремния до и после поверхностного плавления. × 3; *Г* — поперечное сечение пластины кремния после поверхностного плавления с *p* — *n*-переходом. ×20.

Химическое взаимодействие предпочтительно начинается от дефектов на поверхности; травление, например, широко применяется для обнаружения дислокаций. Высказанное Бюргерсом [7] предположение, что граница зерна состоит из сеток параллельных краевых дислокаций (фиг. 3, *В*), было экспериментально подтверждено Фогелем и др. [8], которые установили количественную связь угла встречи решеток в бикристалле германия, определенного рентгеновским методом, с числом ямок травления (фиг. 3, *Б*), выявляемых вдоль границы зерна (фиг. 3, *А*). Концепция дислокационных линий получила, таким образом, право на

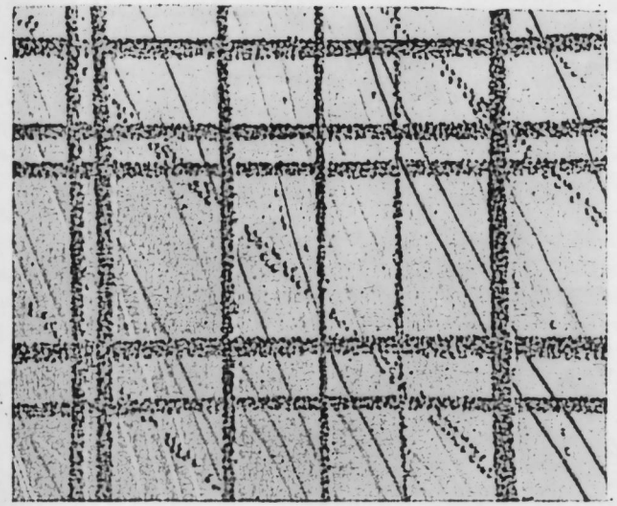


Ф и г. 3.

А — граница под малым углом, выявленная травлением на поперечном сечении германиевого слитка, выращенного вдоль (100). ×4; *Б* — отдельные ямки травления на том же сечении. ×590; *В* — схематическое изображение границы под малым углом.

существование; теперь становятся более ясными многие детали относительно поведения и движения отдельных дислокаций. В результате некоторых новых опытов по травлению фтористого лития [9] оказалось возможным установить различие между краевыми и

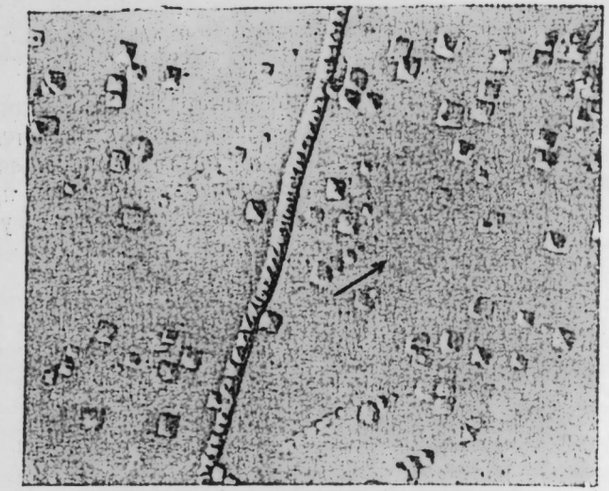
винтовыми дислокациями, образующими различные линии скольжения (фиг. 4). Отдельная ямка травления распространяется вглубь только вдоль дислокационной линии, а затем лишь медленно распространяется в стороны вследствие накопления здесь продуктов химического разрушения кристаллов. Стрелка на фиг. 5 указывает



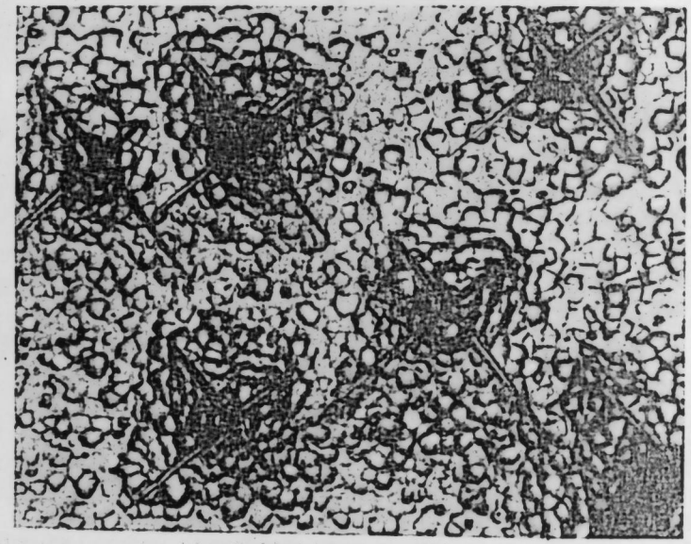
Ф и г. 4. Линии скольжения на грани (100) фтористого лития. Горизонтальные и вертикальные линии соответствуют краевым дислокациям, расположенным под углом 45° к винтовым дислокациям. × 500. (Фотография предоставлена Джилменом и Джонстоном.)

дислокацию, которая перемещалась в процессе травления; образовавшиеся ранее ямки травления могут распространяться лишь в стороны.

Недавно обнаружено [10], что для анодного травления германия необходимо наличие положительных дырок. Таким образом, настойчивое изучение физического аспекта травления привело к пониманию природы химического взаимодействия между германием и электролитом [11]. Электролитическое травление германия *n*-типа в струе электролита часто протекает вдоль глубоких и узких каналов [12] («проколы») (фиг. 6) предположительно путем механизма, включающего электрический пробой (вдоль дислокационной линии) потенциального барьера между полупроводником и электролитом. В этом случае дырки, необходимые для травления, создаются путем генерации электронно-дырочных пар при пробое. Как было пока-



Фиг. 5. Ямки травления на грани скалывания (100) фтористого лития. × 500. Стрелка указывает направление движения одной из дислокаций. (Фотография предоставлена Джилменом и Джонстоном.)



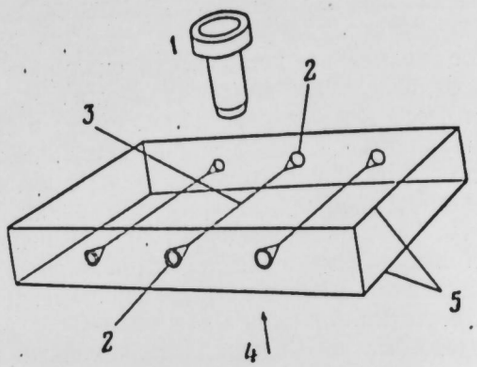
Фиг. 6. Ямки травления на германии *n*-типа, полученные электролитически. ×55. (Фотография предоставлена Улиром.)

зано, термическое травление поверхности скалывания каменной соли начинается от отдельных винтовых дислокаций [13].

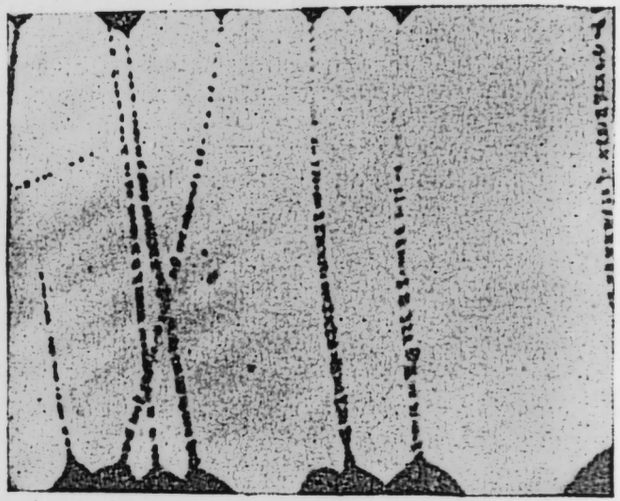
Диффузия примесей в массе кристалла зависит в значительной степени от сил связи примеси. Диффузия является наиболее медленным процессом для атомов самого кристалла: энергия активации для атомов германия, диффундирующих в германии, равна 3 *эв*; диффузия протекает довольно медленно, при энергии активации около 2,5 *эв*, для примесей замещения, т. е. атомов элементов соседних групп периодической системы; более быстро она протекает для примесей внедрения (т. е. лития или меди в кремнии — энергия активации около 0,5 *эв*) и очень быстро — вдоль дислокационных линий и границ зерен. Выделение примесей в узлах трехмерной дислокационной сетки [14] или на отдельных дислокационных линиях может быть детально исследовано в проходящем свете. На фиг. 7 показано несколько микрофотографий, снятых в инфракрасном свете на тонких монокристаллах кремния после длительного травления и после того, как благодаря нагреву при высокой температуре в кремний продиффундировала медь [15]. Фиг. 7, *б—г* являются непосредственным доказательством того, что ямки травления образуются в тех пунктах, где дислокационные линии выходят на поверхность. Фиг. 7, *д* иллюстрирует далее, что дислокационные линии начинаются и кончаются на поверхности кристалла или же образуют замкнутые дислокационные петли в основной его массе. Как было показано [16], величина коэффициента диффузии (мышьяка в германии) увеличивается с числом дислокаций, созданных в образце германия пластической деформацией (изгибом при высокой температуре и последующим отжигом).

Взаимодействие электронов или дырок с фотонами соответствующей энергии имеет место предпочтительно на дефектах или выделившихся здесь примесях. Такое взаимодействие является причиной поглощения или радиации соответствующей энергии (оптическое поглощение), а также причиной перехода электронов с одного энергетического уровня на другой, т. е. причиной оптической или термической ионизации или генерации захвата и рекомбинации подвижных носителей. Сведения о положении индивидуальных энергетических уровней ловушек и рекомбинационных центров можно получить из изучения изменения скоростей этих различных процессов с температурой.

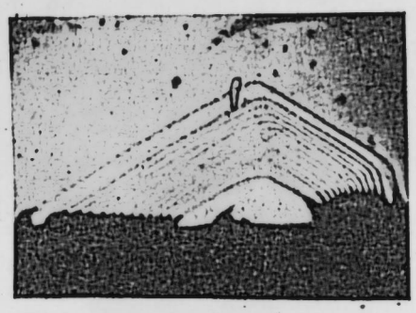
Полезные сведения о дефектах в кристаллах можно также получить из макроскопических наблюдений, т. е. из исследования областей протяженностью во много междуатомных расстояний. Если часть кристалла с кубической структурой упруго деформируется путем приложения линейных напряжений, то симметрия элементарной ячейки понижается и наблюдается оптическое двойное преломление [17]. Аналогично напряженная область вокруг дислокационной линии (фиг. 8) приводит к соответствующей кар-



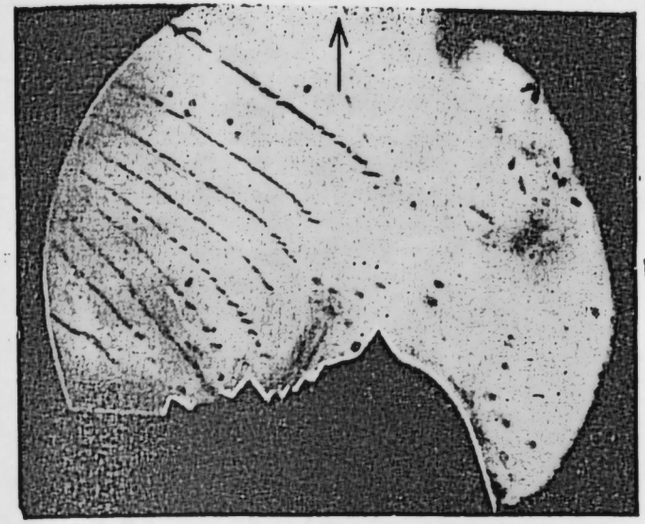
а



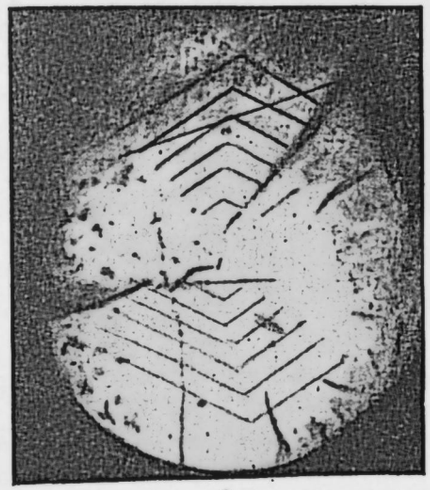
б



в



г



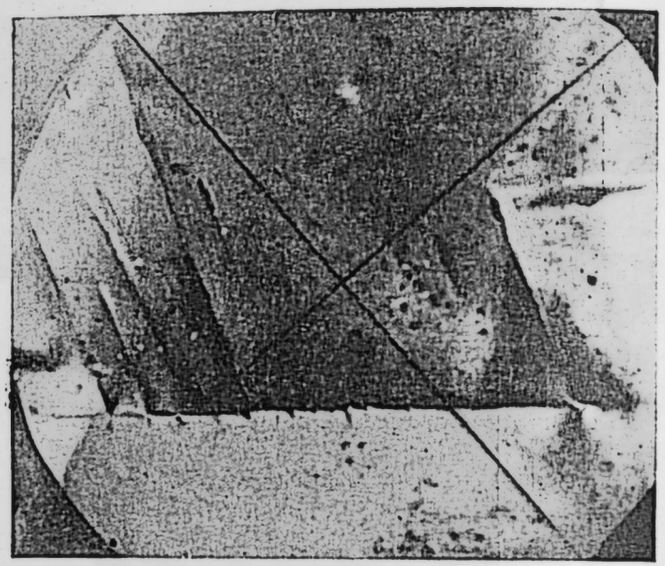
д

Ф и г. 7. Выделения меди вдоль дислокаций в направлении [11$\bar{0}$] в кремнии, выявленные инфракрасным просвечиванием. × 25. (Фотография предоставлена Дэшем.)

а — схема установки для наблюдения силуэтов ямок травления и выделений меди.

1 — микроскоп; *2* — ямки травления; *3* — выделение меди; *4* — направление прохождения света; *5* — оптически отполированные грани.

тине двойного преломления [18]. Если кристалл содержит линейчатые дефекты, то отдельные области совершенной структуры, составляющие реальный кристалл, обнаруживаются при отражении одна за другой по мере поворота кристалла на малые углы [19] под монохроматическим рентгеновским пучком, и общая ширина отраженного пучка, построенная в форме «кривой отражения»,



Фиг. 8. Ряд дислокаций у двойниковой границы, выявленный с помощью поляризованного инфракрасного света. (Фотография предоставлена Бондом и Андрюсом.)

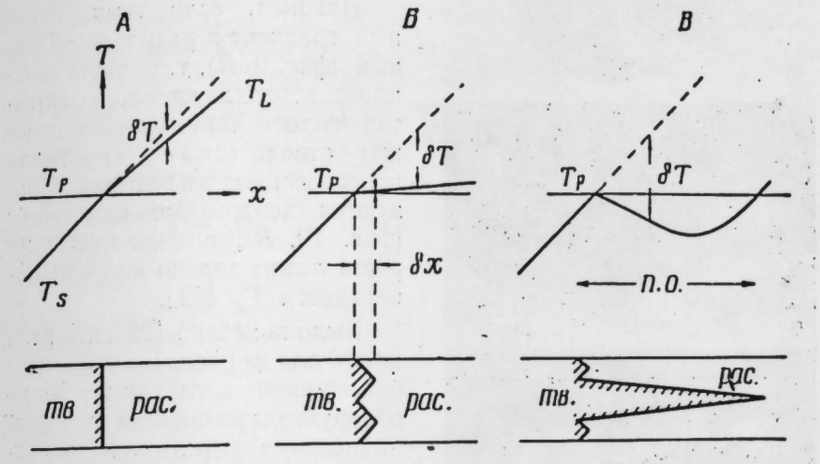
возрастает за пределы «термической» ширины. При определенных допущениях из этого расширения линий можно вычислить плотность дислокаций [20].

Подобные же эффекты наблюдаются, если тонкий кристалл алюминия исследуется в проходящем свете под электронным микроскопом [21]. Отдельные субзерна (при значительном контрасте) довольно резко выделяются благодаря тому, что электронное рассеяние очень чувствительно к ориентации решетки вблизи Брэгговского угла. Отдельные дислокации видны очень четко из-за сильного искажения решетки вблизи дислокации.

Происхождение дефектов решетки

Большой интерес, очевидно, представляет проблема происхождения различных дефектов. Бомбардировка кристалла частицами или фотонами достаточно высокой энергии обычно вызывает изо-

лированные точечные дефекты. Механические напряжения, превосходящие предел упругости, вызывают пластическую деформацию и приводят к линейным дефектам. Однако в настоящей работе мы главным образом будем заниматься дефектами, которые возникают в процессе роста кристалла, т. е. непосредственно при затвердевании расплава или сразу после этого, в то время когда кристалл охлаждается от точки затвердевания до комнатной температуры.



Фиг. 9. Три различных механизма роста кристалла из расплава.

тв. — твердая фаза, рас. — расплав, п.о. — переохлаждение.
А — градиент в расплаве большой, скорость роста малая, поверхность гладкая; *Б* — градиент в расплаве малый, скорость роста большая, поверхность гранная; *В* — градиент в расплаве отрицательный, скорость роста очень большая, поверхность дендритная.
Рост кристалла из расплава определяется уравнением $L\frac{dx}{dT} = -K\frac{\delta T}{\delta x}$.

В зависимости от температурного градиента в расплаве у поверхности раздела фаз возможны три существенно различные формы роста. При большом положительном градиенте (фиг. 9, *А*) форма фронта кристаллизации точно следует изотермической поверхности, соответствующей равновесной температуре T_p; он является совершенно гладким (фиг. 10, *А*) и не зависит от ориентации различных плоскостей решетки в затвердевающем кристалле. Если температурный градиент в расплаве очень мал и скорость роста (пропорциональная разности градиентов в твердой фазе и в расплаве у поверхности раздела фаз) соответственно велика (фиг. 9, *Б*), фронт кристаллизации может значительно отклоняться от гладкой поверхности; небольшое различие в энергии, имеющееся между различными кристаллографическими плоскостями, может проявиться в довольно широкой области δx, где температура мало отличается от T_p.



Первыми будут образовываться термодинамически очень устойчивые наиболее плотно упакованные плоскости кристалла ({111} в структуре алмаза), которые будут перемещаться в расплаве даже несколько впереди изотермической поверхности T_p (фиг. 10, *Б*).

Наконец, если температурный градиент в расплаве обратный (фиг. 9, *В*), т. е. часть расплава переохлаждена, то скрытая теплота кристаллизации может отводиться от кристалла непосредственно в расплав; образуются дендритные кристаллы (фиг. 10, *В*), причем фронт их роста лежит далеко впереди поверхности T_p [22].

Было показано [23], что рост кристалла из расплава возможен без помощи дислокаций. Были обнаружены различные пути возникновения дефектов непосредственно при затвердевании: при больших скоростях роста вакантные места, образующиеся в твердой фазе непосредственно за фронтом затвердевания, могут оказаться не в состоянии диффундировать к поверхности; они будут накапливаться в кристалле и в конечном итоге сплющиваться, образуя дислокационные

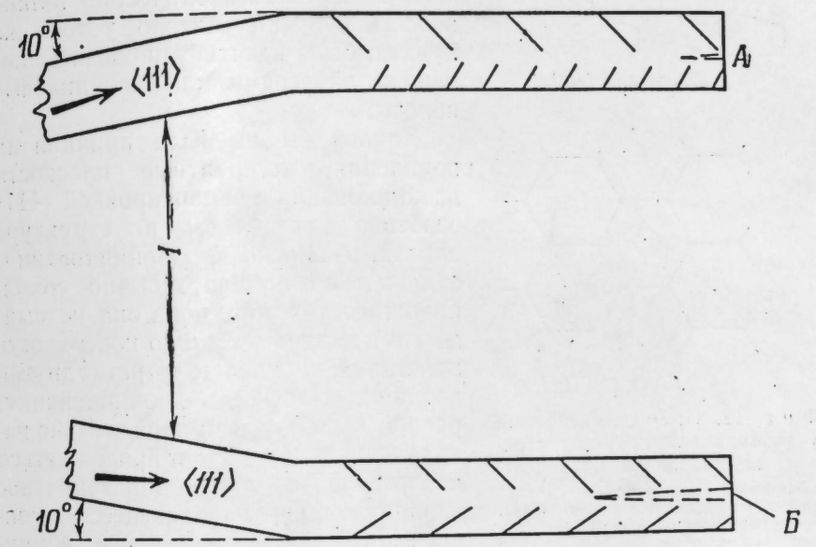
Фиг. 10. Кристаллы, выращенные из расплава.

А — при резком положительном температурном градиенте получается ровная поверхность; *Б* — при небольшом положительном температурном градиенте на нижней поверхности выявляются кристаллографические грани {111}, если растущий кристалл быстро вынуть из расплава; *В* — при отрицательном температурном градиенте из переохлажденного расплава образуются дендритные кристаллы.

кольца. Экспериментально установлено, что обусловленная этим линейчатая структура возникает в кристаллах германия, вытянутых выше некоторой предельной скорости. В присутствии примесей большие скорости роста могут также привести к «концентрационному переохлаждению» и к более раннему появлению дендритного роста.

Двойникование

Довольно общим типом дефектов является двойникование, в особенности в кристаллах кремния. Ранее уже сообщалось [24], что кристаллы кремния имеют тенденцию к двойникованию, если при

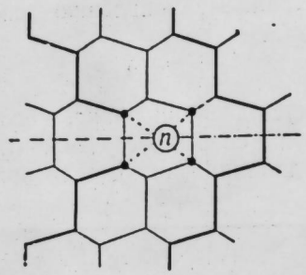


Фиг. 11. Двойникование, вызванное отклонением от преимущественного направления роста. (Фотография предоставлена Боллингом, Тиллором и Руттером.)

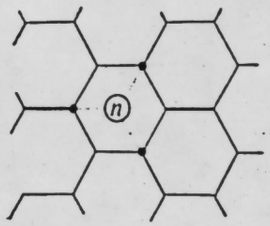
А — поверхность кристаллизации; *Б* — область фрагментации; *l* — затравка.

выращивании направление их роста тесно приближается к главному температурному градиенту. Было также показано [25], что склонность к двойникованию наблюдается тогда, когда действительное направление роста заметно отклоняется от преимущественного направления (фиг. 11). Наконец, была высказана мысль [26], что двойникование может возникать по чисто геометрическим причинам: возле границ двойникования имеется больше пространства, чем где-либо в другом месте внутри алмазной решетки (фиг. 12). Любые примесные атомы, оттесняемые в расплав поверхностью растущего кристалла и накапливающиеся у этой поверхности, будут

стимулировать дальнейший рост с двойниковой ориентацией. Таким образом, накопление примеси у поверхности, вероятно, является причиной [26] образования тонких двойниковых пластин, наблюдаемых в дендритных кристаллах германия [27] (фиг. 13).



Плоскость $(\bar{1}10)$



Плоскость (111)

Ф и г. 12. Примесь внедрения у двойниковой границы в решетке типа алмаза.

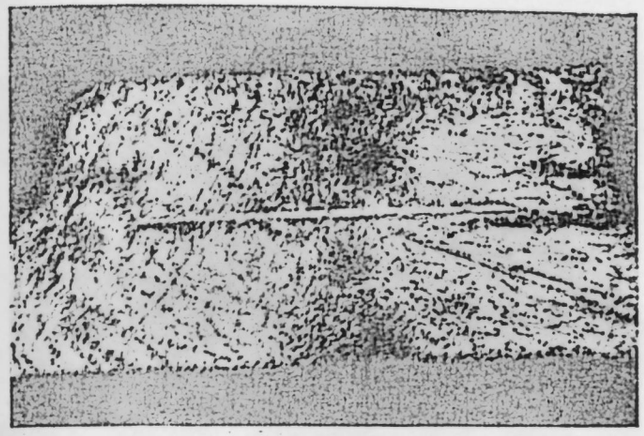
n—примесь внедрения; —·—·— след плоскости двойникования (111); — — —разрушенные связи; ····· новые связи, образованные атомом внедрения.

На фиг. 14 показано продольное сечение слитка кремния, в процессе роста которого в расплав были введены посторонние центры кристаллизации, в момент, когда слиток при выращивании достиг уровня *A*. Возникшие в большом количестве тонкие полосы, берущие начало у того же пункта, были идентифицированы с помощью лауэграмм как двойниковые полосы.

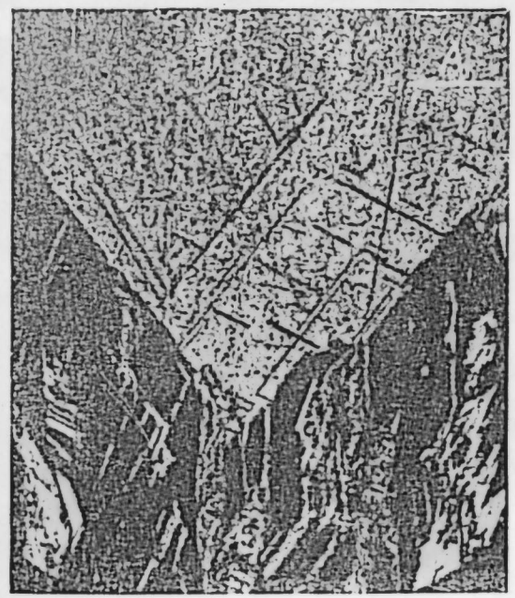
Какова бы ни была причина их появления, когерентные плоскости двойникования с ориентировкой {111} особенно устойчивы в структуре алмаза, и плоскость двойникования, однажды возникшая, обычно сохраняется до тех пор, пока она не выйдет на противоположную поверхность кристалла или пока не встретит другой двойник. Плоскость двойникования, распространяющаяся параллельно направлению роста, будет продолжаться неопределенно долго. Многократное двойникование, начинающееся независимо от различных точек в кристалле, может приводить к серьезным дефектам: мы в нескольких случаях наблюдали возникновение линейчатой структуры, начало которой можно было установить у пересечения двух двойниковых границ. Можно показать [24], что вдоль этой линии пересечения отдельные решетки должны быть сильно нарушены[1]). Прогрессирующее накопление дислокаций приводит к более ярко выраженной линейчатой структуре и в конечном счете к фрагментации решетки (фиг. 15).

Двойникование в форме тонких пластин или многочисленных двойниковых полос является, по-видимому, эффективным способом снятия напряжений. На фиг. 16, *а* показана тонкая двойниковая пластинка, разделяющая слиток кремния на две части, одна из ко-

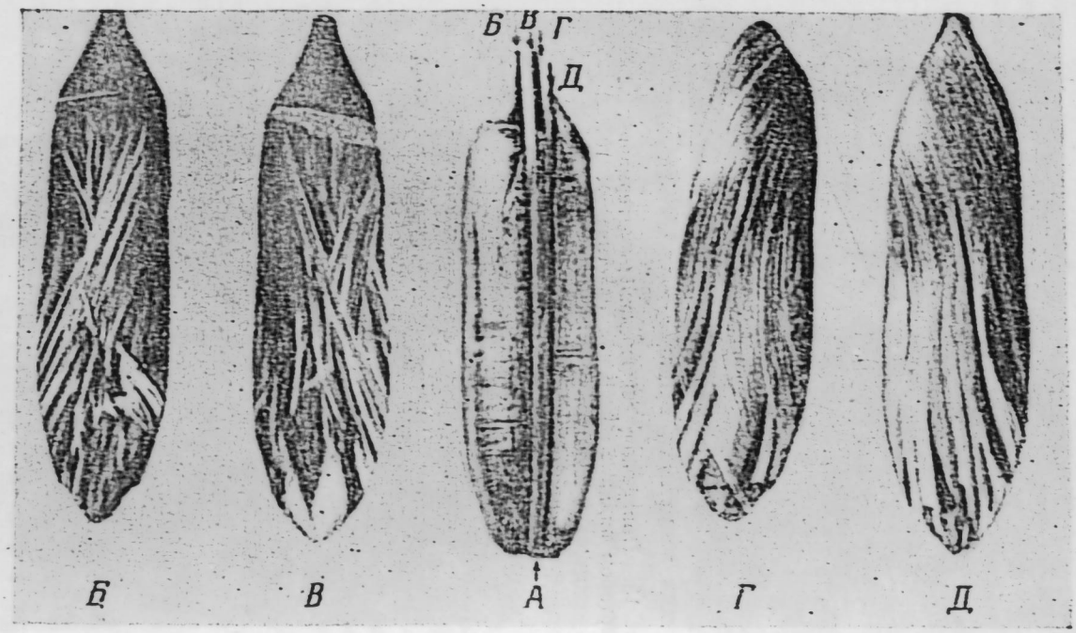
[1]) См. в предыдущей статье Биллига фиг. 7 на стр. 129 настоящего сборника. — *Прим. ред.*



Ф и г. 13. Поперечное сечение дендрита германия, на котором видна двойниковая пластина. × 100.

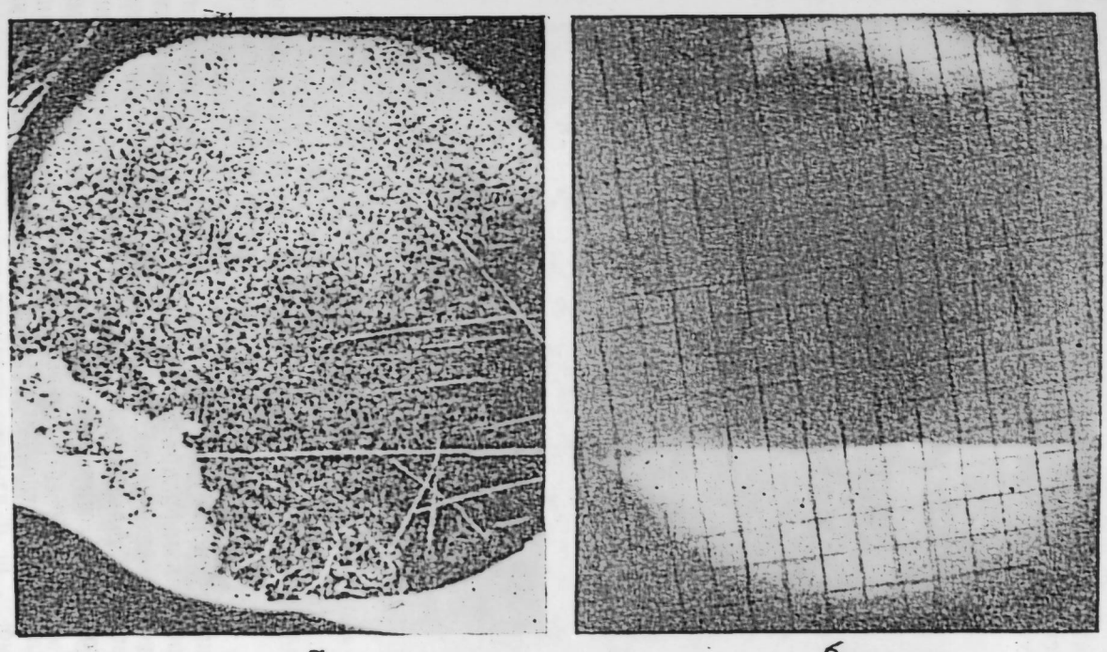


Ф и г. 14. Продольное сечение слитка кремния. × 10. Двойниковые пластины возникли из-за наличия нерастворимой примеси, введенной в процессе роста слитка на указанном уровне *A*.



Ф и г. 15. Многократное двойникование в слитке кремния, приводящее к линейчатой структуре и фрагментации.

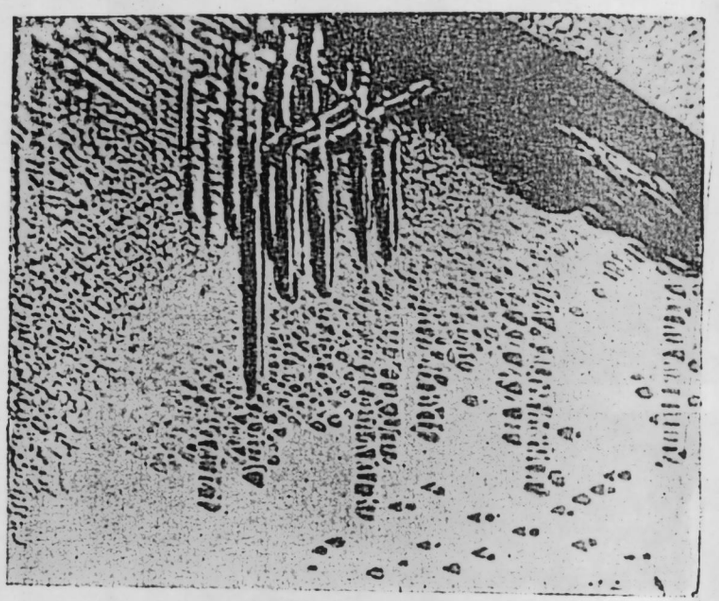
А — центральная пластина, вырезанная из слитка; *Б, В, Г, Д* — структуры граней по плоскостям разреза слитка.



Ф и г. 16.

а — двойниковая пластина в слитке кремния; *б* — двойное лучепреломление в инфракрасном свете в том же слитке.

торых находится под значительными напряжениями, как это видно из картины просвечиваний инфракрасными лучами (фиг. 16, *б*). Такие пластины наблюдались в кристаллах кремния, выращенных в условиях сильных термических напряжений, а также в сильно напряженных областях под отпечатками индентора, сделанными



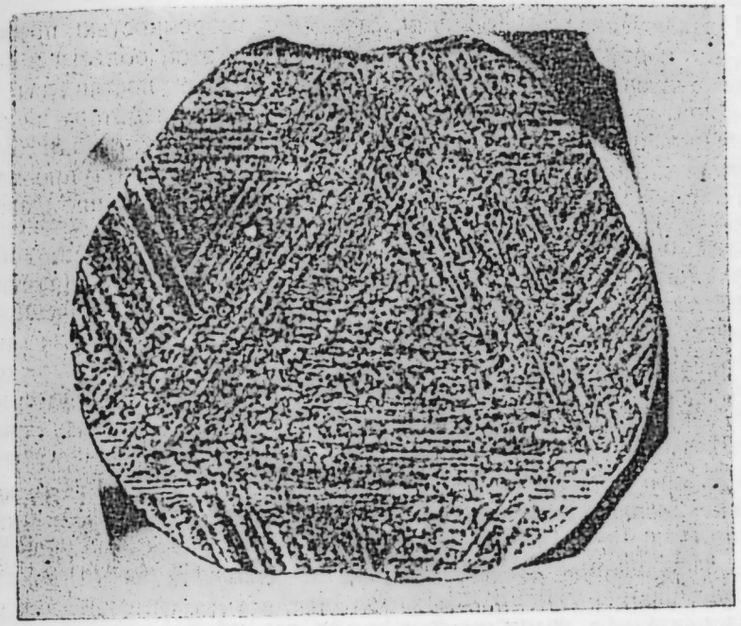
Ф и г. 17. Линии скольжения и пластинчатый двойник в кристалле кремния, ниже отпечатка индентора. × 185.

при повышенных температурах [29] (фиг. 17). На основе изучения картины просвечения инфракрасными лучами была высказана мысль [30], что многочисленные полосы двойникования в кремнии содержат серии напластованных сдвигов, причем чрезвычайно тонкие слои с гексагональной структурой чередуются с тонкими слоями с нормальной кубической структурой.

Совершенная (когерентная) плоскость двойникования сама по себе, по-видимому, не оказывает вредного влияния на электрические свойства полупроводника [31], хотя она и действует как препятствие распространению скольжения, подобно любой другой границе зерна; линии скольжения часто наблюдаются на одной грани дендрита, но они не проникают через центральную пластину двойникования к другой грани.

Дефекты, вызванные пластической деформацией

Кроме уже рассмотренных дефектов, которые возникают непосредственно при затвердевании и обусловлены в значительной мере большими скоростями роста или примесями, содержащимися в расплаве, дефекты легко возникают в кристалле непосредственно



Ф и г. 18. Картина травления на поперечном сечении слитка германия, выращенного вдоль [111]. × 4.

вслед за затвердеванием, когда кристалл еще находится в температурном интервале пластической деформации.

Недавно было высказано предположение [32], что криволинейная поверхность между кристаллом и расплавом может приводить к напряжениям, обусловленным различной степенью сжатия его разных частей (см. фиг. 9 на стр. 148). Можно ожидать возникновения напряжений порядка 10^{-3}, которые могут привести к сдвигу вдоль преимущественных плоскостей и направлений скольжения. Ямки травления, наблюдаемые на продольном (см. фиг. 8 на стр. 147) и поперечном сечениях (фиг. 18) слитков, выращенных в подобных условиях, указывают на более высокую концентрацию дефектов возле поверхности слитков, чем в центре, и подтверждают в деталях гипотезу термических напряжений.

Таким образом, чтобы получить высокую степень структурного совершенства в кристаллах, выращиваемых из расплава, необходимо избегать загрязнения расплава и обеспечивать медленную и

равномерную скорость роста. Особенно важно избегать каких-либо механических напряжений, пока кристалл пребывает в температурном интервале пластичности. Плоский фронт кристаллизации при выращивании позволяет, по-видимому, устранить этот недостаток; это может быть достигнуто снижением радиального и увеличением осевого температурного градиента.

В заключение, по-видимому, можно с уверенностью предсказать, что в результате непрерывной работы в этой области в недалеком будущем несовершенства решетки будут поставлены под такой контроль, который обеспечит возможность оператору вносить в решетку вполне определенные дефекты. Возможно, они будут играть роль еще одного конструктивного элемента в полупроводниковых приборах, сравнимого, может быть, по значению даже с p—n-переходами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cottrell A. H., *Am. Soc. Metals.* Seminar, 1953, p. 131—162.
2. Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J., *Bell. Syst. Tech. J.*, 35, 535 (1956).
3. Bridger H. E., Kolb E. D., *J. Appl. Phys.*, 26, 1188 (1955).
4. Pankove J. I., *Proc. Inst. Radio Eng.*, 44, 185 (1956).
5. Lehovec K., Belmont E., *J. Appl. Phys.*, 24, 1482 (1953).
6. Pfann W. G., *J. Metals*, 7, 961 (1955); см. сб. «Германий», стр. 36. Изд. иностр. литер., 1955.
7. Burgers J. M., *Proc. Kon. Med. Akad. Wet.*, 42, 293 (1939).
8. Vogel F. L., Pfann W. G., Corey H. E., Thomas E. E., *Phys. Rec.*, 90, 489 (1953).
9. Gilman J. J., Johnston W. G., *J. Appl. Phys.*, 27, 1018 (1956).
10. Brattain W., Garrett C. G. B., *Bell Syst. Tech. J.*, 34, 129 (1955); *Physica*, 20, 885 (1954).
11. Turner D. R., *J. Electrochem. Soc.*, 103, 252 (1956).
12. Uhlir A., Jr., *Bell Syst. Tech. J.*, 35, 341 (1956).
13. Votava E., *Z. Metallk.*, 47, 309 (1956).
14. Hedges J. M., Mitchell J. W., *Phil. Mag.*, 44, 223 (1953); Amelinckx S., *Phil. Mag.*, 1, 269 (1956).
15. Dash W. C., *J. Appl. Phys.*, 27 (October 1956); см. статью на стр. 208 настоящего сборника.
16. Dash W. C., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 30, 13 (1955).
17. Bond W. L., Andrus J., *Phys. Rev.*, 101, 1211 (1956).
18. Bond W. L., Andrus J., *Am. Min.*, 37, 622 (1952).
19. Gay P., Hirsch P. B., Kelly A., *Acta Met.*, 1, 315 (1953).
20. Billig E., *Proc. Roy. Soc.*, A, 229, 346 (1955).
21. Chalmers B., *J. Metals*, 6, 519 (1954).
22. Billig E., *J. Inst. Metals*, 83, 53 (1954); см. статью на стр. 120 настоящего сборника.
23. Bolling G. F., Tiller W. A., Rutter J. W., *Canad. J. Phys.*, 34, 234 (1956).
24. Billig E., *Acta Met.*, 4 (1956).
25. Billig E., Holmes P. J., *Acta Met.*, 4 (1956).
26. Billig E., Abstracts Electrochemical Society, San Francisco Meeting, p. 54, 1956.
27. Kaiser W., Kohn J. A., *Acta Met.*, 4, 220 (1956).
28. Billig E., Midout M. S., *Nature*, 173, 496 (1954).
29. Billig E., *Proc. Roy. Soc.*, A, 235, 37 (1956); см. статью на стр. 131 настоящего сборника.

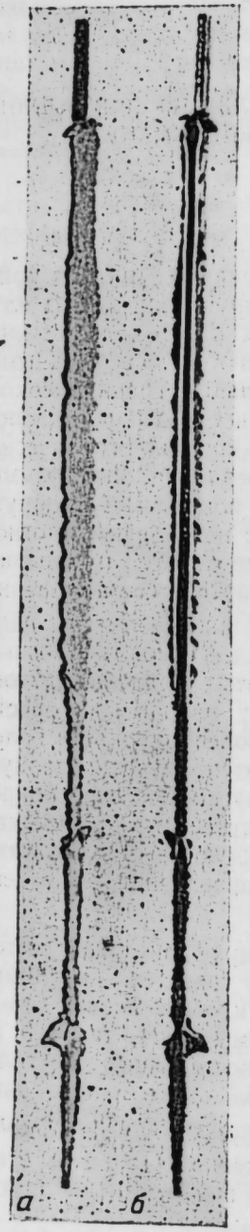
НЕКОТОРЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ ПО РОСТУ И ТРАВЛЕНИЮ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ АЛМАЗА ИЛИ ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ [1])

Биллиг, Холмс

Недавно была разработана техника получения дендритных кристаллов германия и других твердых тел со структурой алмаза или цинковой обманки в форме длинных тонких пластин достаточно равномерной ширины. Эти пластины являются совершенными монокристаллами и часто обнаруживают большие грани высокой степени совершенства. Вследствие их полярности две противоположные грани любого дендрита не являются кристаллографически идентичными и обнаруживают характерные различия. Лауэграммы отражения от двух главных граней всегда показывают тройную симметрию и соответствуют плоскостям {111} с наибольшей плотностью упаковки атомов. Картины, полученные от двух противоположных граней, повернуты друг к другу на 180° соответственно плоскостям (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (фиг. 1) Как показано на фиг. 2, одна грань обычно несколько шире и обладает более высокой степенью совершенства, чем другая. Из лауэграмм, снятых с ряда дендритов, установленных согласно их действительному направлению роста (по направлению вниз), было найдено, что более широкие и более совершенные грани [2]) всегда дают систему пятен, ориентированную в одном и том же направлении, т. е. [112] и другие совершенно определенные отражения ниже центрального пятна, в то время как менее совершенная грань дает противоположную картину. В каждом случае было найдено, что основным направлением роста дендрита является $[\bar{1}\bar{1}2]$.

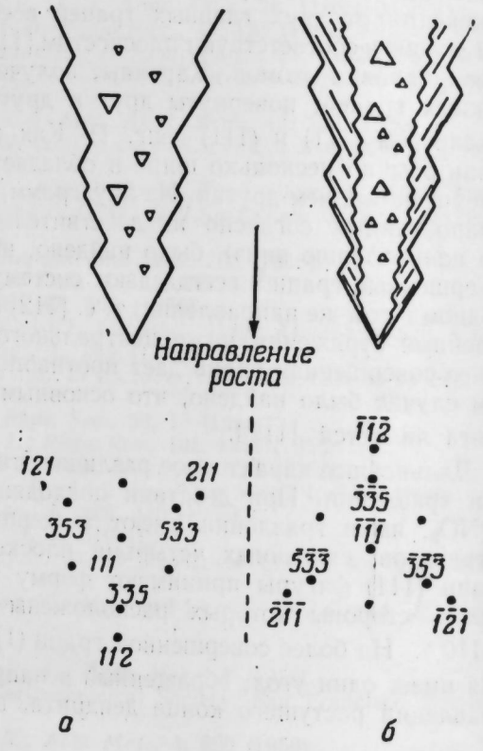
Дальнейшее характерное различие этих двух граней выявляется при травлении. При действии подходящего травителя, например $AgNO_3$, ямки травления имеют тенденцию к образованию полых тетраэдров, связанных четырьмя плоскостями {111}, так что на грани (111) фигуры принимают форму равносторонних треугольников, стороны которых расположены вдоль трех направлений $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. На более совершенной грани (111) каждая фигура травления имеет один угол, обращенный в направлении $[\bar{1}\bar{1}2]$, т. е. в направлении растущего конца дендрита, в то время как на другой

[1]) Billig E., Holmes P. J., *Acta Crystal*, 8, № 6, 353—354 (1955).
[2]) Этой гранью является грань (111) кристалла.



Фиг. 2. Монокристалл германия.
а — хорошо развитая грань (111); *б* — менее развитая грань ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) (4/5 натуральной величины).

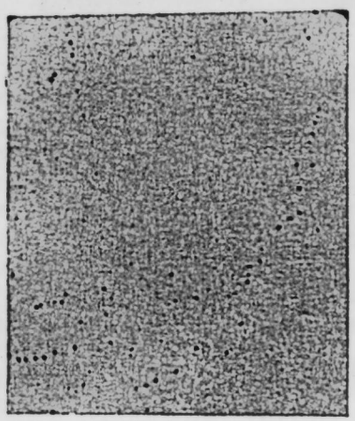
Фиг. 1. Ориентация фигур травления и лауэграммы отражения при обратной съемке.
а — на хорошо развитой грани (111); *б* — на грани ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).



грани ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) фигуры обращены в сторону от растущего конца дендрита — в направлении $[11\bar{2}]$ (см. фиг. 1).

Оба эти явления, т. е. различие в совершенстве двух противоположных граней и различная ориентация фигур травления на них, могут быть поняты, если подробно рассмотреть, как отдельные атомные слои укладываются на поверхности грани (111) кристалла [1]. Край такого растущего слоя образуется зигзагообразной цепочкой атомов, расположенной вдоль направления $[1\bar{1}0]$ в плоскости (111). Рассмотрение трехмерной структурной модели показывает, что атом из расплава, достигнув этой ступени, находит две связи для осуществления сцепления, если эта ступень расположена в одном определенном направлении, а не в другом. Распространение полуплоскости в стороны, т. е. рост кристалла путем отложения новых цепочек, может, таким образом, происходить легко только в одном направлении, но не может осуществиться в противоположном. Этими благоприятными направлениями роста являются $[\bar{1}\bar{1}2]$ для граней (111) и $[11\bar{2}]$ для грани ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). Наоборот, удаление цепочек при травлении происходит легче с уступа, имеющего другое направление.

Расстояния вдоль оси группы не вполне равномерны, но эта неравномерность, по-видимому, такая же, как и в наиболее регулярных участках одиночных рядов. С другой стороны, общая длина структурной группы, приведенной на фиг. 2, намного больше длины примыкающей группы ямок; она равна длине более отдаленной группы. Таким образом, всякое сравнение структурной группы с другими участками границы должно зависеть от общей правильности границы.



Фиг. 5. Ямки травления двух размеров. × 75.

Другой тип структурной группы показан на фиг. 3 в ряду ямок, идущем посредине фотографии. На этой фотографии имеется четыре пары ямок, которые не вполне перпендикулярны ряду и расположены несимметрично относительно него. Во всех четырех парных группах расстояние между ямками одно и то же — 9,5 *мк* ± 5%. Далее, к трем парам примыкает третья ямка, расположенная под углом 70—80°. Эта третья ямка ближе к вершине угла, чем к другой ямке пары. Все эти три пары параллельны в пределах точности измерений и ориентированы в направлении ⟨ 110 ⟩.

Пример пересечения линейчатых границ, представляющий развитие структурных групп, описанных выше, показан на фиг. 4. Картина в некоторой степени подобна полигонизации, которая наблюдалась в некоторых металлах после деформации и отжига монокристаллов. Однако в этом случае одна серия параллельных линейчатых границ включает соответствующие ямки, которые образуют ряды, перпендикулярные первой серии. Расстояние между ямками равно 70 *мк*, что соответствует различию в ориентировке примерно в 1 сек. Неровности на поверхности шлифа — результат предшествующей обработки перекисным травителем. В явлении полигонизации перемещение дислокаций из случайных положений в решетке в регулярно расположенные ряды указывает на наличие дальнодействующих сил притяжения и отталкивания между краевыми дислокациями одного и того же знака. За счет этих сил образуются, по-видимому, симметричные структуры у поверхности и в отожженных кристаллах вблизи нее, хотя расстояние между ямками сравнительно велико. Возможно, что эти структуры включают краевые дислокации обоих знаков, но тот факт, что некоторые структуры имеют одну и ту же общую длину

и одинаковое число ямок в примыкающем одиночном ряду, может указывать на то, что по крайней мере эти структуры состоят из дислокаций только одного знака.

Вычисления различий в ориентировке (указанных выше) были основаны на допущении, что ряды ямок соответствуют краевым дислокациям. Фиг. 5, на которой имеются ямки двух размеров, является убедительным доказательством существования нескольких причин образования ямок травления этого типа. Так как ямки меньших размеров образуют ряды, то они обусловлены, по-видимому, краевыми дислокациями, в то время как ямкам больших размеров остается приписать другой источник, — возможно, винтовые дислокации.

Симметричные структуры и пересечение линейчатых границ наблюдались также в кремнии, протравленном той же самой смесью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel F. L., Pfann W. G., Corey H. E., Thomas E. E., *Phys. Rev.*, 90, 489 (1953).

ПЛАСТИНЧАТЫЕ ДЕФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ[1])

Френкс, Гич, Чёрчмен

Показано, что совершенные в других отношениях монокристаллы кремния содержат пластинчатые дефекты вдоль плоскостей (111) и (123). Подобные же пластинки могут быть получены пластической деформацией.

В связи с тем, что структурные дефекты в кристаллах кремния влияют на их электрические свойства и применение [1, 2], в настоящей работе сообщается о дефекте, обнаруженном в монокристаллах кремния, полученных по методу Чохральского. Было также найдено, что кремний двойникуется при деформации.

Кремний марки «ультрачистый» фирмы «Джонсон, Маттей» расплавлялся в тиглях из прозрачного кварца в атмосфере аргона в высокочастотном поле (10 000 *гц*) с применением графитового индуктора диаметром 50,8 *мм*. Затравка погружалась в расплавленный кремний и затем вытягивалась со скоростью 1 *мм/мин*; в процессе вытягивания она вращалась со скоростью 50 *об/мин*. Во избежание поликристалличности слитка важно, чтобы затравка до начала вытягивания была полностью смочена расплавом. Кристаллы, полученные этим методом, имели диаметр 2 *см* и весили от 15 до 20 *г*. В каждом исследованном монокристаллическом слитке кремния было обнаружено несколько очень тонких пластинок; они могут распространяться вдоль всего кристалла или их образование может начинаться или прекращаться в процессе роста. Пластинки, вырезанные из кристалла вдоль плоскости (111), шлифовались на наждачном полотне № 320 с применением в качестве смазочной жидкости метилового спирта, химически полировались в смеси 10 частей азотной кислоты и 1 части плавиковой до тех пор, пока (примерно через 1 час) не удалялись царапины от наждака, затем полировались на сукне «Селвит» с применением водной суспензии окиси магния или окиси алюминия, после чего давалась окончательная кратковременная химическая полировка в смеси кислот. Образцы травились в теплом разбавленном растворе едкого кали в течение примерно 2 мин. В то время как кислотный раствор для химической полировки очень чувствителен к ориентировке поверхности кристалла в отношении дифференциации больших двойниковых областей, раствор едкого кали очень четко выявляет мелкие несовершенства, имеющиеся в кристалле. Как кислотная ванна для химической полировки, так и щелочной травитель действуют сильнее на напряженные области кремния, чем на окружающий ненапряженный материал.

[1]) Franks J., Geach G. A., Churchman A. T., *Proc. Phys. Soc.*, 68 (B), № 422 B, 111—112 (1955).

Измерения, произведенные на выходах пластинчатых дефектов на двух плоскостях, кристаллографическая ориентировка которых была определена рентгенографически по методу Лауэ, показали, что пластинки параллельны плоскостям (111). В этом отношении они напоминают двойники в кремнии. Их ширина, однако, часто необычно мала для двойников в кристаллах высокой симметрии. Исследование под электронным микроскопом с применением графитовой реплики [3] показало, что их толщина может достигать 100 Å (фиг. 1). Пластинки реже образуются на тех плоскостях (111), которые почти нормальны к направлению роста, чем вдоль других плоскостей {111}. В кристаллах, выращенных в направлении [111], эти пластинки не наблюдаются вдоль плоскости (111), параллельной поверхности фронта кристаллизации.

Рентгеновское исследование методом обратного отражения с применением микрофокусной трубки, расположенной таким образом, что облучался участок образца диаметром 1 *мм* и пятно Лауэ было отражением от облученного участка, показало, что в кремнии имеются значительные напряжения в области пластинки. Пятна Лауэ пересекаются темными линиями, параллельными выходам пластинок на поверхность образца. Двойниковые области должны были бы оставлять незачерненные линии на пятне, и, видимо, темные линии обусловлены нарушениями в матрице вблизи двойников. Из ширины этих темных линий было найдено, что напряженная область в десять-пятьдесят раз толще пластинки. Возле пластинки вытравляется широкая канавка, ширина которой почти равна ширине напряженной полосы; ее можно наблюдать с помощью электронного микроскопа. Канавка имеет плоское дно, параллельное исходной исследуемой плоскости (111), и ограничена крутыми стенками, параллельными пластинке.

При травлении едким кали на плоскостях {111} образуются гексагональные ямки травления. Эти ямки травления возникают лишь вдоль пластинки: они всегда наблюдаются в тех пунктах, в которых происходит изменение ширины пластинки, и у ее концов, т. е. в пунктах, где следует ожидать наличие в кристалле локальных напряжений (фиг. 2).

Наблюдалось небольшое число выходов пластинок, которые нельзя было связать с плоскостями {111}. Возможно, они обусловлены подобными же пластинками, параллельными плоскостям {123} в матричном кристалле.

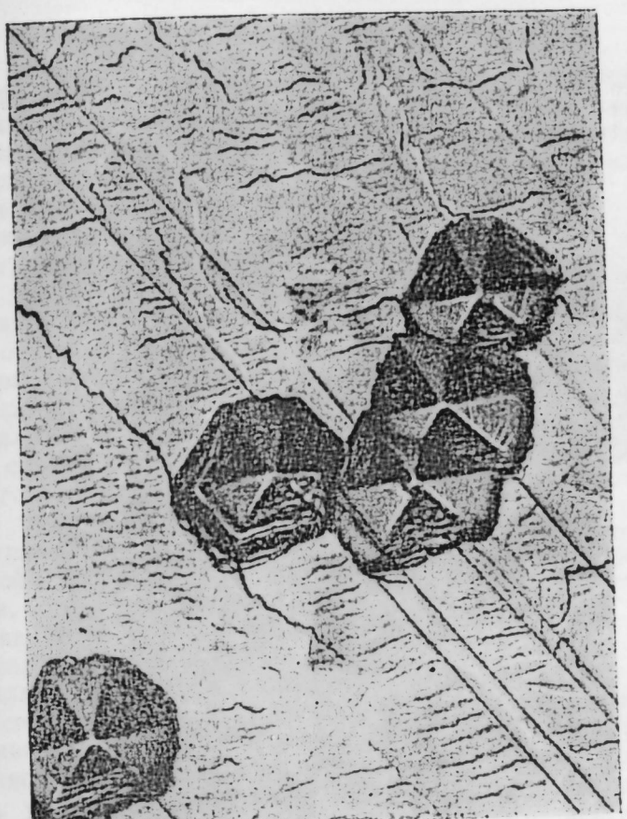
Доказательства того, что кремний двойникуется при деформации, были получены из экспериментов, в которых небольшие стержни кремния изгибались по схеме трехточечного нагружения. Образцы



Фиг. 1. Электронная микрофотография тонкой пластинки вдоль (111) в кристалле кремния. × 52 000.

квадратного сечения площадью 3 *мм*² с расстоянием между опорами в 10 *мм* нагревались в высокочастотной печи и изгибались под нагрузками от 1800 до 4500 *г* при температуре около 1300°. Они полировались и исследовались до и после изгиба. Было найдено, что деформация вызывает небольшое число двойников, имеющих форму пластинок, описанных выше.

Из всех возможных граничных плоскостей между двойником и полностью окружающей его матрицей могут быть вполне когерентны лишь две параллельные плоскости (111). Никакие другие



Фиг. 2. Плоскость (111) кристалла кремния, протравленного в КОН в течение 2 мин. Виден ряд пластинок вдоль плоскостей (111) и ямки травления. × 600.

части поверхности двойника не могут быть когерентны. Это находится в согласии с пластинчатой формой дефектов, наблюдаемых вдоль плоскостей (111). Очень часто пластинка достигает поверхности слитка; таким образом возможно удалить весь некогерентный кремний с поверхностей матрицы, кроме тех мест, где имеет место изменение ширины пластинок. Возможно, что двойник, полностью находящийся внутри слитка, может быть ограничен, по крайней мере частично, плоскостями иными, чем (111), на которых

2. Направление наблюдения перпендикулярно плоскостям двойникования. По существу никакого двойного лучепреломления не наблюдается.

3. Направление наблюдения такое же, как в п. 1. Каждая полоса двойного лучепреломления в свою очередь компенсировалась по всей ее длине кварцевым клином, вставленным перпендикулярно направлению полосы. Когда кварцевый клин вставлялся параллельно направлению полосы, скомпенсированная область, захватывающая отдельные полосы двойного лучепреломления, перемещалась в направлении введения кварцевого клина; части полос, соответствующие одной и той же толщине кварцевого клина, компенсировались одновременно. Эти последние экспериментальные данные указывают на то, что оптическое различие одинаково не только по всей длине данной полосы, но и при переходе от одной полосы к другой. Так как в этих исследованиях толщина образца была постоянна, то двойное лучепреломление (Δn) должно быть одинаково для всех наблюдаемых полос. С помощью кварцевого клина было найдено, что Δn равно приблизительно $8 \cdot 10^{-3}$; оптический характер положителен. При компенсации полос двойного лучепреломления кварцевым клином не наблюдалось остаточного двойного лучепреломления вдоль краев полосы. Отсюда можно сделать вывод, что в исследованных образцах напряжения, обусловленные двойникованием, сравнительно малы. В связи с этим следует также отметить, что на лауэграмме, описанной ранее, нет указаний на существование направленных напряжений вдоль оси двойникования.

Поведение полос двойного лучепреломления, указанное выше, аналогично поведению полос от оптически одноосных кристаллических слоев. Нужно отметить, что оптическая ось одноосных слоев перпендикулярна слоям, т. е. параллельна [111]. Наличие одноосных слоев можно объяснить следующим.

Двойникование вносит в кубическую структуру кремния слой, имеющий гексагональную структуру и распространяющийся на несколько атомных плоскостей по обе стороны от границы двойникования [2]. Ось c анизотропного слоя перпендикулярна плоскости двойникования. Этот слой действует как одноосная кристаллическая пластина и приводит к появлению двойного лучепреломления.

Протравленные образцы были исследованы под микроскопом для определения степени расщепления двойниковых следов. При увеличении 1300, используя масляный иммерсионный объектив, верхняя (более яркая) полоса (см. фигуру) была разложена приблизительно на 20 двойниковых границ. В нижней (более слабой) полосе обнаружилось приблизительно 10 границ. В образцах, дающих несколько более слабые полосы, обнаружилось еще меньшее число границ. Можно, конечно, ожидать, что большее увеличение выявило бы в каждом случае большее число границ.

Итак, предполагается, что полосы двойного лучепреломления, наблюдаемые в кремнии, обусловлены анизотропными зонами, образованными сложным параллельным двойникованием. В связи с этим следует отметить, что в электронном микроскопе [3] были замечены тонкие следы, имеющие сходство с двойниками в кремнии и отдаленные друг от друга всего на 100 Å. Было также высказано предположение [4], что аномальное двойное отражение, обычно наблюдаемое в кубических тетраэдрических структурах и связываемое с напряжениями, на самом деле обусловлено многократным параллельным двойникованием.

Другое объяснение наблюдаемого оптического поведения заключается в допущении присутствия дискретных слоев кремния гексагональной структуры. Последняя имела бы такую же связь с нормальной кубической структурой кремния, какую имеет вюрцит со сфалеритом. Возможно, что предполагаемые слои гексагональной структуры могут чередоваться со сложными двойниками и являться причиной наблюдаемого двойного лучепреломления. Доказательства существования таких аллотропических модификаций кремния [5] и германия [6] были представлены Кенигом, который указывает на присутствие гексагональной формы при образовании кубической структуры из первоначальной аморфной пленки. Для сравнения, однако, следует отметить, что температура отжига в его экспериментах по кремнию (900°) была значительно ниже, чем температура (1450°), которая имеет место при вытягивании образцов из расплава. Тем не менее была сделана попытка определить такую структуру рентгеновским методом и методом электронной дифракции. Рентгенограммы вращения с большой экспозицией, взятые относительно оси двойникования (потенциальная ось c гексагональной структуры), не дали расстояния c_0, ожидаемого для предполагаемой модификации. Подобный же отрицательный результат был получен при применении метода электронной дифракции [1]). Аналогично вычисление поверхностной энергии показало [2]), что гексагональная модификация вещества со структурой типа алмаза маловероятна, за исключением стадии зародыша.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dash W. C., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 30, 13 (1955).
2. Slawson C. B., *Am. Mineral.*, 35, 193 (1950).
3. Franks J., Geach G. A., Churchman A. T., *Proc. Phys. Soc.*, 68B, 111 (1955).
4. Slawson C. B., Kohn J. A., Polymorphic twinning in tetrahedral structures, Am. Crystallog. Assoc. Meeting, Penn. State Univ., April 1950.
5. König H., *Optik*, 3, 419 (1948).
6. König H., *Reichsber. Phys.*, 1, 4 (1944).

[1]) Изучение кремния методом электронной дифракции проведено Лефкером (Lefker R.).

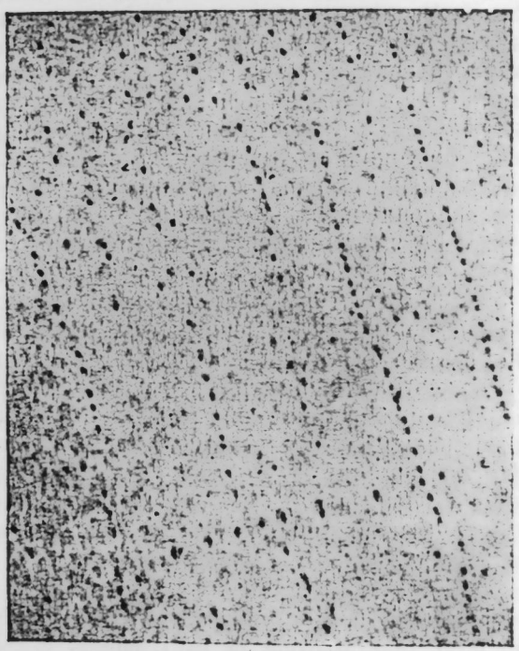
[2]) Wolff G. A., частное сообщение.

ПРОСТОЙ МЕТОД ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ В КРЕМНИИ [1])

Спрей

Был разработан метод выявления дислокаций в кристаллах кремния путем химического травления.

Травитель CP-4, который применяется для германия [1,2], не дает дислокационных ямок травления на кремнии; поэтому



Дислокационные ямки травления на грани (111) кристалла кремния. × 100.

была проведена серия экспериментов для разработки подходящего метода травления кремния.

Было найдено, что описываемая ниже методика дает точно воспроизводимые результаты, что иллюстрируется фигурой, на

[1]) Spray F. T., *Proc. Phys. Soc.*, 69, Sec. B, № 6, 689 (1956).

которой показан вид ямок травления на грани кристалла (111). Ямки были также получены на плоскостях под углом в пределах 10° к граням (110) и (100).

Исследуемая грань кристалла шлифовалась на стеклянной плите с применением порошка карборунда зернистостью 302, а затем травилась в ванне, содержащей HF (40%-ная) 30—40%, HNO_3 (конц.) 30—35%, CH_3COOH (ледяная) 30—35%, до получения полированной поверхности. Эта операция занимала 1—2 мин. Затем травитель разбавлялся 40—60% воды, причем образец в это время оставался в ванне. Через 0,5—1,5 мин. кристалл вынимался, и на нем при исследовании были видны ямки травления. Размеры ямок травления до некоторой степени зависят от времени травления и от разбавления; если разбавление слишком велико, то поверхность кристалла тускнеет, при этом возникшие ранее ямки травления исчезают.

Плотность ямок травления в кристаллах, найденная методом подсчета, изменялась в пределах от 10^4 до 10^5 $см^{-2}$. Эти плотности сравнимы со значениями, которые дают Куртц, Кулин и Авербах [3] для краевых дислокаций в германии и кремнии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel F. L., Pfann W. G., Corey H. E., Thomas E. E., *Phys. Rev.*, 90, 489 (1953).
2. Oberly J. J., *J. Metals*, 6, 1025 (1954); см. статью на стр. 315 настоящего сборника.
3. Kurtz A. D., Kulin S. A., Averbach B. L., *Phys. Rev.*, 101. 1285 (1956); см. статью на стр. 188 настоящего сборника.

ДИСЛОКАЦИОННЫЕ ЯМКИ ТРАВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ[1])

Фогель, Ловелл

Описывается метод выявления дислокаций в кристаллах кремния путем соответствующего травления. При применении травления наблюдались дислокации в форме различных скоплений: границы под малыми углами, линии скольжения, стенки полигонизации и распределение ямок в изогнутых кристаллах.

Введение

Последние достижения в технологии кремния направили внимание на полупроводниковые приборы, в которых применяется кремний, а не германий. Так как известно, что дислокации неблагоприятно влияют на некоторые свойства полупроводников [1], то визуальный метод определения числа и распределения таких несовершенств имел бы, очевидно, практическое и научное применение. В настоящей работе представлены некоторые результаты исследования методов получения четко очерченных дислокационных ямок травления в кремнии.

Известно, что не все ямки травления, наблюдаемые в кристаллах, образуются в местах дислокаций. Поэтому, прежде чем метод выявления дислокационных ямок травления может использоваться надежно, необходимо показать, что получаемые этим методом ямки действительно образуются в точках, где дислокации выходят на поверхность. Так как теория приписывает дислокациям некоторые определенные свойства, то отсюда следует, что эти свойства должны проявляться в строении дислокационных ямок травления. Так, группы, свидетельствующие о границах под малыми углами, линии скольжения или полигонизованные блоки, а также поведение дислокаций, обусловленное их размножением при деформации или уничтожением при отжиге, могли бы однозначно определяться в соответствующих экспериментальных условиях.

Экспериментальная часть

Изучение кремния представляет ряд затруднений вследствие его относительной химической инертности и тенденции к образованию гидроокисных пленок на поверхности. Эти пленки устойчивы

[1]) Vogel F. L., Jr., Lovell L. C., *J. Appl. Phys.*, 27, № 12, 1413—1415 (1956).

к плавиковой кислоте и поэтому должны быть устранены. Если нужно получить поверхность, достаточно ровную для металлографического исследования, то необходимо применять полирующий травитель, например смесь кислот HF и HNO_3.

Наиболее удовлетворительным в настоящее время полирующим раствором является модифицированный CP-4, содержащий небольшое количество азотнокислой ртути, применение которой в аналогичном растворе было предложено Фаустом [2]. Добавка ртутных ионов улучшает четкость ямок, слабо выявленных одним CP-4.

Состав травящего раствора следующий: 3 части HF (48%), 5 частей HNO_3 (70%), 3 части ледяной уксусной кислоты, 2 части 3%-ного водного раствора $Hg(NO_3)_2$.

Для приготовления раствора азотнокислой ртути используется деионизированная вода, так как остаточные хлориды в некоторых дистиллированных водах могут вызывать осаждение хлорида ртути. Если произойдет осаждение, то добавление нескольких капелек уксусной кислоты переведет осадок в раствор. Количество воды, вводимое с азотнокислой ртутью, является максимально допустимым, так как избыток воды огрубляет протравленную поверхность.

Кристаллы ориентировались и шлифовались по плоскости {100} или {111}. Шлифовка производилась на стекле с применением карборундового порошка 600 меш. Несколько раз пытались проводить тонкую шлифовку на наждачной бумаге № 0000, но от этого в дальнейшем пришлось отказаться, так как требовалась дополнительная обработка, что невыгодно. Во многих случаях для обеспечения ровной поверхности [1]) оказалась полезной легкая предварительная полировка в CP-4, но этот процесс не обязателен. Погружение в травящий раствор на 2 мин. обычно дает четкую воспроизводимую картину ямок. Хотя во многих случаях удовлетворительные результаты были получены при применении свежеприготовленного травителя, было найдено, что лучшие результаты получаются после длительного выдерживания травителя (около 6 недель) в закрытой полиэтиленовой бутыли.

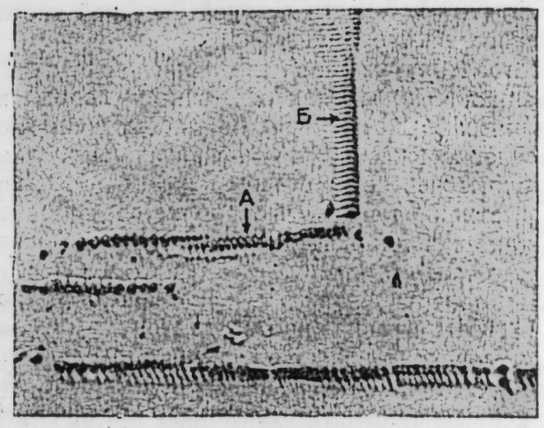
Результаты

Чтобы показать, что ямки, полученные травлением, действительно являются местами выхода краевых дислокаций, образцы кремния, содержащие границы под малыми углами, были исследованы на *L*- и *T*-пересечения, аналогичные пересечениям, которые были описаны для германия [3]. На фиг. 1 показано *L*-пересечение. Была вычислена длина отмеченной границы, линейная плотность

[1]) Бемский Г., частное сообщение.

дислокаций была найдена одинаковой в обеих ветвях ($5{,}0 \cdot 10^3\ см^{-1}$ в *А* и $5{,}3 \cdot 10^3\ см^{-1}$ в *Б*) в пределах ошибки эксперимента. Так как такое соотношение плотностей справедливо для дислокаций, образующих границу под малым углом, то отсюда следует сделать вывод, что наблюдаемые ямки травления находятся в местах выхода краевых дислокаций.

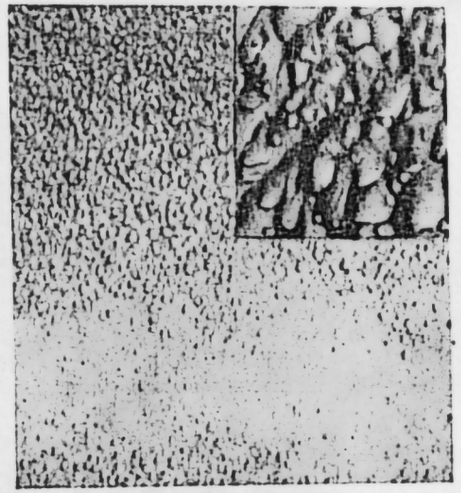
На фиг. 1 можно видеть интересное явление, как ряд более слабых границ — теней проходит параллельно основным границам.



Ф и г. 1. Пересекающиеся границы под малыми углами в монокристалле кремния. Поверхность представляет собой плоскость (100), а границы ориентированы вдоль (110). × 500.

Иногда можно видеть 3 или 4 такие границы — тени, которые смещены в сторону и воспроизводят видимые на основной границе особенности строения. Это явление можно объяснить на основе предположения Геверса [4], что на дислокационных линиях при их прохождении через кристалл образуются пороги. Таким образом, если дислокационная линия проходит под плоскостью травления на расстоянии, большем, чем глубина ямки, то образуется полностью развившаяся ямка. Если, однако, дислокационная линия поворачивается и переходит в параллельное положение на более коротком расстоянии под плоскостью, то развивается неполная ямка. Это дает возможность объяснить наличие остаточных ямок травления или границ — теней.

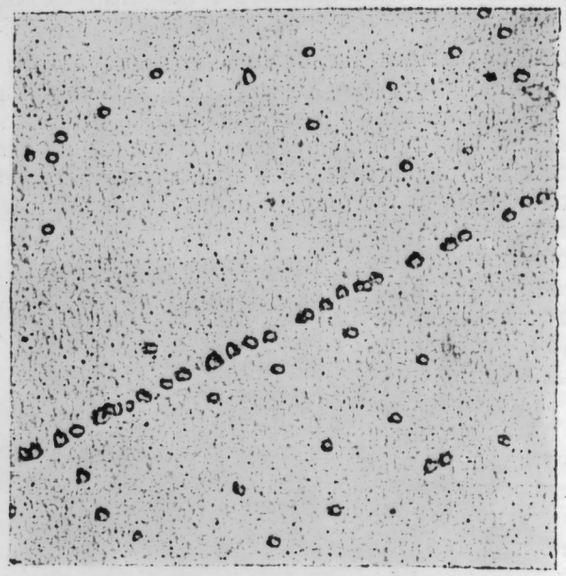
Чтобы показать пример скользящих дислокаций, которые возникают при деформации, монокристаллические образцы с поперечным сечением 1,52 × 1,52 *мм* были изогнуты по осям [111] при повышенных температурах, после чего плоскости (111) были протравлены для выявления дислокаций. Эти результаты показаны на фиг. 2. Микрофотография на фиг. 2 с меньшим увеличением показывает распределение дислокационных ямок травления, характерное для изогнутого кристалла с низкой плотностью дислокаций вдоль нейтральной оси и возрастающей плотностью с увеличением расстояния от нейтральной оси. Такое распределение дислокаций было уже объяснено для германия, исходя из распределения напряжений при пластической деформации [5]. Расположение дислокационных ямок травления вдоль следов плоскостей скольжения иллюстрируется при более высоком увеличении в верхнем правом углу фиг. 2.



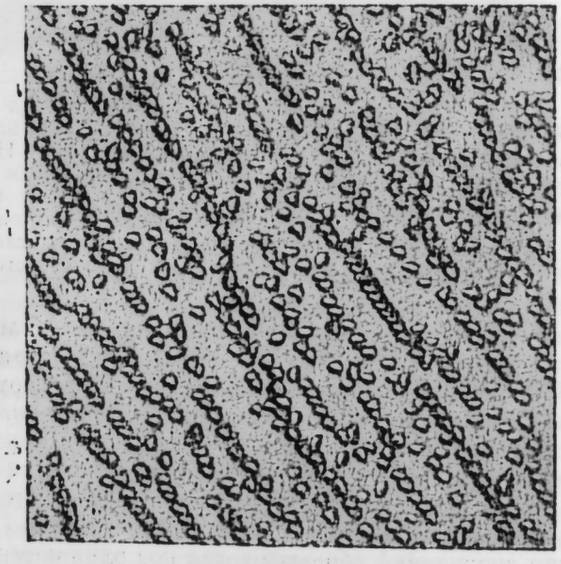
Ф и г. 2. Протравленная для выявления дислокаций плоскость (111) монокристалла, изогнутого по оси [111]. Нейтральная ось лежит вдоль нижнего края микрофотографии. × 80. Справа в углу тот же образец при более высоком увеличении иллюстрирует расположение дислокационных ямок травления в плоскости скольжения. × 800.

Около концов изогнутого кристалла, где пластическая деформация уменьшается до нуля, наблюдаются случаи изолированного скольжения. Одна такая линия скольжения после травления описанным выше методом показана на фиг. 3. Чувствительность этого метода измерения степени пластической деформации можно оценить, исходя из тех малых смещений (около $10^{-6} см$), которые должны сопровождать движение столь малого числа дислокаций.

Если ориентировка изгибаемого кристалла выбрана таким образом, чтобы получить одиночное скольжение, и деформация происходит медленно и при высокой температуре, то возникают благоприятные условия для параллельно идущей полигонизации [6]. Это явление особенно четко выражено в направлении к центру изогнутого прутка, так как именно здесь скапливаются краевые дислокации того знака, который сопровождает изгиб. Эта гомогенная группа дислокаций образует тогда под влиянием приложенного напряжения и температуры полигонизованные группы. Пример этого показан на фиг. 4. Видно, что следы линий скольжения проходят нормально к стенкам полигонизации, хотя имело место достаточное восхождение дислокаций из их плоскостей скольжения,



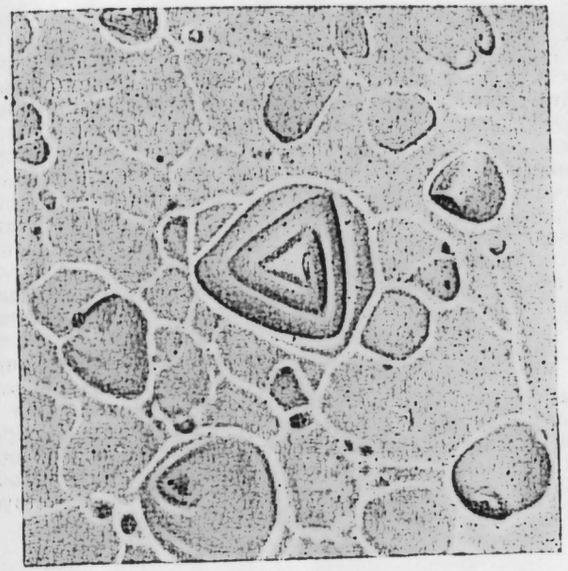
Фиг. 3. Дислокационные ямки травления вдоль изолированной линии скольжения. × 500.



Фиг. 4. Полигонизованные блоки в изогнутом кристалле. След плоскости скольжения проходит от нижнего левого угла к верхнему правому. × 500.

так что произошло достаточно энергичное выстраивание дислокаций в полигонизованных стенках.

Иногда при травлении плоскостей {111} развиваются большие ямки со спиральными террасами (фиг. 5). Такие ямки представляют особый интерес, потому что они указывают на дислокации с винтовой ориентацией. Высота ступеней равна примерно 1000 Å;



Фиг. 5. Спиральные ямки травления на плоскости (111) кристалла кремния. × 2000.

наблюдались спирали обоих вращений. Они аналогичны спиралям, которые выявляются в германии травителем Эллиса [7]. Хотя нельзя считать доказанным, что эти спиральные ямки являются признаком винтовых дислокаций, никакого другого подходящего объяснения не было предложено. С другой стороны, если они являются частью дислокационной сетки кристалла, то вектор Бюргерса должен был бы равняться 10^{-8} *см*, откуда следовало бы ожидать высоты ступеней того же порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel F. L., Jr., Read, Lovell L. C., *Phys. Rev.*, 94, 1791 (1954).
2. Faust J. W., Jr., Abst. № 90, *Electrochem Soc. Bulletin* (May 1955).
3. Pfann W. G., Iokell L. C., *Acta Met.* 3, 512 (1955).
4. Gevers R., *J. Chem. Phys.*, 50, 321 (1953).
5. Vogel F. L., Jr., *Trans. Am. Inst. Mining. Met. Eng.*, 206, 946 (1956).
6. Vogel F. L., Jr., *Acta Metall.*, 3, 95 (1955).
7. Ellis S. G., *J. Appl. Phys.*, 26, 1140 (1955).

ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ НА ДИСЛОКАЦИЯХ В КРЕМНИИ [1])

Дэш

Осаждения, образованные диффундирующей в кристаллы кремния медью, были изучены оптическим методом с использованием электронно-оптического пресбразователя инфракрасного света. Линейные образования были отождествлены с дислокациями путем корреляции с ямками травления. Дислокации в кристаллах непосредственно после вытягивания обычно криволинейны. Дислокационные петли, образующиеся в процессе пластической деформации, состоят из участков, составленных прямолинейными дислокациями, и чисто винтовых участков; все они лежат в направлениях ⟨ 110 ⟩. Осаждения часто не обнаруживаются на винтовых дислокациях; когда же они присутствуют, то отличаются в деталях своего строения от осаждений на дислокациях, составленных из прямолинейных участков. Было обнаружено взаимодействие между соседними дислокациями. Ямки травления, связанные с дислокациями, состоящими из прямолинейных участков, или с винтовыми дислокациями, одинаковы по форме, что указывает на то, что ямки, образующиеся при травлении кристаллов описанным в работе методом непосредственно после вытягивания, совершенно одинаковы для всех типов дислокаций. При деформации кристалла со сравнительно небольшим числом дислокаций, образовавшихся при его росте, дислокационные петли начинаются с поверхности. В менее совершенных кристаллах наблюдаются дислокационные петли, образующиеся полностью внутри кристалла. Форма этих петель соответствует действию механизма Франка — Рида.

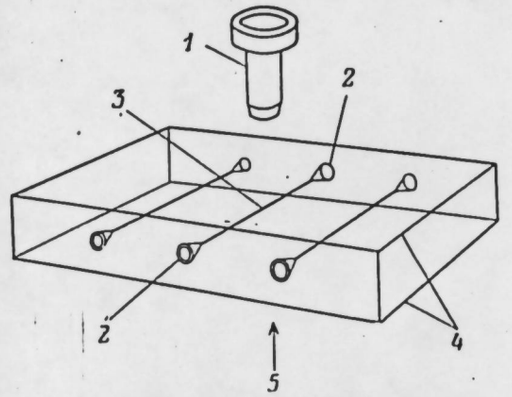
Осаждения, образованные медью, диффундирующей в кремний, были изучены с помощью микроскопа, снабженного электронно-оптическим преобразователем инфракрасного света [1]. Быстрая диффузия [2] и уменьшающаяся с температурой (ниже 1200°) растворимость приводят к появлению осаждений при охлаждении до комнатной температуры. Наблюдались разные формы осаждений. Эта статья является предварительным сообщением, в котором описываются осаждения, имеющие, по-видимому, связь с дислокациями внутри кристаллов кремния.

Исследования были проведены на кристаллах непосредственно после выращивания и на пластически деформированных кристаллах. Все образцы были вырезаны из монокристаллов, выращенных по методу Чохральского в кварцевых тиглях. Образцы были оставлены на ночь в травящем растворе, состоящем из 1 части HF, 3 частей HNO_3 и 10 частей ледяной уксусной кислоты. Часто применялось

[1]) Dash W. C., *J. Appl. Phys.*, 27, № 10, 1193—1195 (1956).

более медленное травление, для чего к травителю добавлялось большее (примерно на 20%) количество уксусной кислоты. При травлении тем или другим методом выявлялись ямки травления диаметром до нескольких сот микрон, простирающиеся примерно на такое же расстояние в глубь кристалла. Глубокие ямки травления образовывались на любой поверхности независимо от их кристаллографической ориентировки.

После травления небольшой кусочек металлической меди или небольшая капля раствора $Cu(NO_3)_2$ помещалась на образцы, после



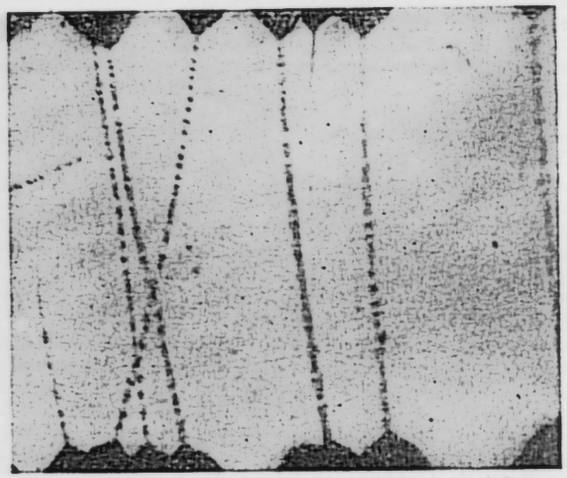
Фиг. 1. Оптическое приспособление для наблюдения силуэтов ямок травления и осаждений, связанных с ними. Электронно-оптический преобразователь инфракрасного света помещается вместо наблюдательного экрана на микроскопе «Лейтц Пенфот».

1 — микроскоп; *2* — ямки травления; *3* — осаждение; *4* — оптически отполированные поверхности; *5* — направление света.

чего производился нагрев в течение примерно 1 часа в атмосфере водорода в кварцевой трубе при 900°. Концентрация меди составляла примерно 10^{-7}—10^{-6} атомных долей. После диффузионного отжига кварцевая труба с образцами извлекалась из печи и охлаждалась до комнатной температуры в течение нескольких минут. Образцы затем полировались с двух сторон, и эти полированные поверхности исследовались, как показано схематически на фиг. 1. Фотографии осаждений были выполнены на пластинках Кодак типа *Z*, чувствительных к инфракрасному свету.

На фиг. 2 приведена фотография, полученная в проходящем свете с кристалла непосредственно после вытягивания и диффузионного насыщения медью. Образец был вырезан из кристалла, выращенного в направлении [110]. В нем было обнаружено примерно 1000 ямок травления на 1 *см*^{2}. Линии осаждений лежат в основ-

ном в направлении оси роста. Все ямки связаны с линиями осаждений, хотя это и не совсем ясно видно на приведенной фотографии, так как некоторые ямки и связанные с ними осаждения были частично удалены при полировке. Корреляция ямок травления и осаждений указывает на то, что последние очерчивают дислокационные линии в кристалле. Длина дислокационных линий в кристалле, приведенном на фиг. 2, составляет примерно 1,5 *мм*. Было най-

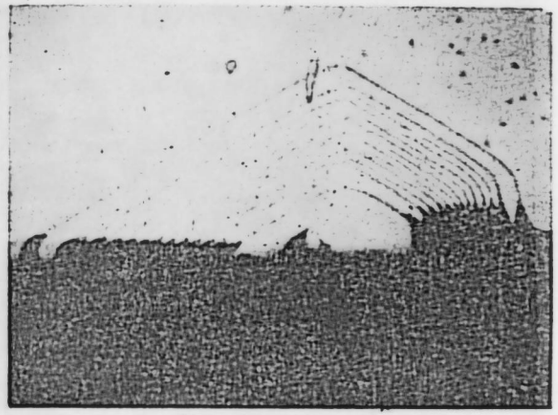


Фиг. 2. Ямки травления и осаждения меди в кремнии непосредственно после выращивания (направление роста [110]). Направление большинства линий в основном параллельно оси роста. Ширина пластины около 1,5 *мм*, толщина около 1 *мм*.

дено, что подобные же обычно криволинейные линии простираются по части или по всей длине 10-сантиметрового кристалла. Ямки травления обнаруживаются там, где дислокации пересекаются с поверхностью кристалла. Обратное не всегда верно. Некоторые ямки травления с характерным спиральным строением не связаны с дислокациями.

Этот метод позволяет получить интересные данные в пластически деформированных кристаллах. Для этой серии исследований образцы были или изогнуты между вогнутой и выпуклой кварцевыми плитами, или деформированы кручением при помощи кварцевых зажимов на концах образца. Температура деформации была равна примерно 1000°. Деформация осуществлялась на воздухе. После травления и последующего диффузионного введения меди из деформированных прутков были вырезаны пластины толщиной около 1 *мм* и отполированы для наблюдений вдоль направления ⟨ 111 ⟩.

Типичная фотография ряда ямок травления и распределения осаждений показана на фиг. 3. Пары ямок травления соединяются петлями осаждений, которые состоят из прямолинейных участков, простирающихся в направлениях ⟨ 110 ⟩. Из фиг. 3 можно сделать и другие заключения: дислокации начинаются с поверхности; петля в ранней стадии ее развития видна в центре ряда;



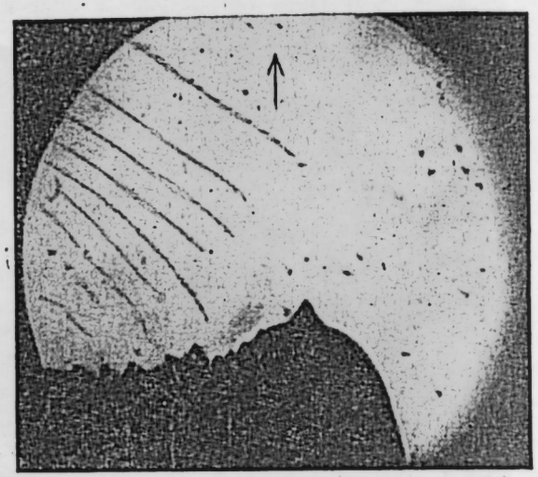
Фиг. 3. Ряд ямок травления и осаждений в плоскости (111) пластически деформированного образца. Линии осаждений лежат в направлениях ⟨ 110 ⟩. Расстояния между наиболее удаленными ямками немного меньше 1 *мм*. Стороны петель слева, по-видимому, представляют собою винтовые дислокации.

видно взаимодействие между соседними дислокациями; петли несимметричны; осаждения по обе стороны петель отличаются в деталях своего строения.

Фиг. 4 относится к образцу, в котором произошло скольжение в направлении [110], показанном стрелкой. В правой части фотографии несколько глубоких ямок травления с осями симметрии в направлении скольжения не связаны непосредственно с линиями осаждений. Однако проекция каждой ямки травления пересекает конец линии осаждений, ориентированной в другом направлении ⟨ 110 ⟩. Поэтому можно сделать вывод, что ямки связаны с винтовыми дислокациями ⟨ 110 ⟩, на которых медь не осаждается[1]). Отсю-

[1]) Это находится в соответствии с наблюдениями, сделанными Вилсдорфом и Кульман-Вилсдорфом [4], относительно осаждений меди в Al — Cu сплавах. Амелинкс [5] также не обнаружил осаждения натрия на винтовых дислокациях каменной соли.

да следует, что кристалл вблизи винтовой дислокации травится в значительной мере так же, как и вблизи дислокации любого другого типа[1], и поэтому глубокие ямки травления (см., например, фиг. 2), найденные в кристаллах непосредственно после выращивания, имеют, вероятно, одинаковую форму для всех типов дислокаций.



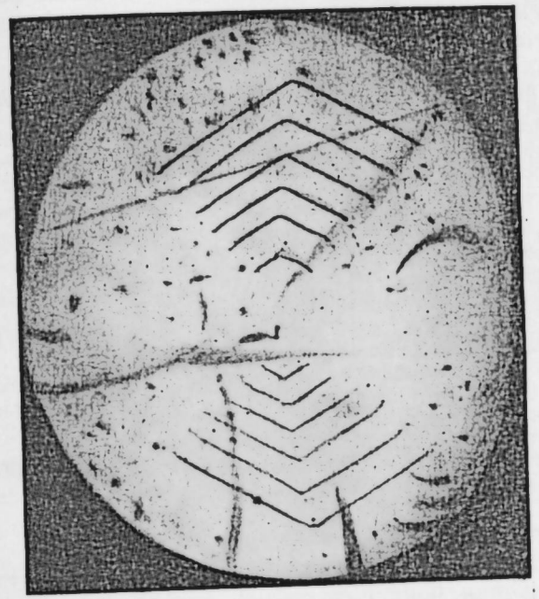
Фиг. 4. Часть ряда ямок травления и дислокаций в образце, в котором произошло скольжение в направлении [110], параллельно осям ямок. Диаметр поля зрения около 0,3 *мм*. Невидимые части дислокационных петель являются чисто винтовыми дислокациями. О глубине ямок травления можно судить путем сравнения с непротравленной частью справа от ямок.

Большинство исследованных пластически деформированных образцов было вырезано из кристаллов, которые первоначально имели плотность ямок травления около 100 $см^{-2}$. В таких совершенных кристаллах все обнаруженные дислокационные петли были вблизи поверхности. В одном очень незначительно скрученном образце имелось приблизительно 15 серий петель дислокации, которые начинались с поверхности, и ни одной петли, которую можно было бы отнести к источникам внутри массы кристалла. Во всех изученных деформированных образцах было найдено, что участки дислокационных петель следуют преимущественно вдоль направления

[1] К такому же заключению пришли Джилмен и Джонстон (работа будет опубликована в *J. Appl. Phys.*) при исследовании деформации и травления LiF.

⟨ 110 ⟩. Образование краевых дислокаций в процессе скольжения, по-видимому, значительно менее выгодно, чем дислокаций, состоящих из прямолинейных участков ⟨ 110 ⟩.

Исследование менее совершенных образцов показывает, однако, наличие объемных источников дислокаций очевидно типа Франка—Рида [6]. Структура, вытекающая из действия этого механизма,



Фиг. 5. Ряд приблизительно равноотстоящих друг от друга почти концентрических гексагональных дислокационных петель в плоскости (111) внутри кристалла. Невидимые стороны являются чисто винтовыми дислокациями. Максимальные размеры внешней петли около 0,3 *мм*. Строение ряда соответствует механизму образования дислокаций Франка — Рида.

представляет собою серию почти концентрических дислокационных петель в плоскости скольжения и дислокацию с порогами, которая входит в плоскость петель в точке около центра и оставляет ее в другой точке, вблизи центра петель. Наблюдалось несколько серий дислокационных петель, которые соответствуют описанной выше картине. На фиг. 5 показана одна из лучших серий петель, наблюдавшихся до написания настоящей статьи. Видны четыре из шести сторон приблизительно концентрических гексагональных

петель; невидимые параллельные друг другу стороны, возможно, являются чисто винтовыми дислокациями в соответствии с теми наблюдениями, которые были получены на изогнутом образце (см. фиг. 4). Видно, как дислокация с порогами пересекает плоскость петель вблизи центра. Имеется и второй сегмент этой дислокации, уходящий из плоскости петель; но этот сегмент отчетливо не виден. Петли на фиг. 3 имеют сходство в общей форме с петлями, приведенными на фиг. 5, но первые имеют осаждения на участках, соответствующих невидимым винтовым участкам петель, приведенным на фиг. 5.

На всех фотографиях можно видеть «тонкую структуру» осаждений, а также рассеянные точечные осаждения. Изучение процесса распада твердого раствора представляет большой интерес сам по себе и будет рассмотрен позднее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dash W. C., *Phys. Rev.*, 98, 1536 (A) (1955).
2. Fuller, Struthers, Ditzenberger, Wolfstirn, *Phys. Rev.*, 93, 1182 (1954).
3. Thurmond, Struthers, *J. Phys. Chem.*, 57, 831 (1953).
4. Wilsdorff H., Kuhlmann-Wilsdorff D., Report on Conference on Defects in Crystalline Solids, p. 175, July 1954.
5. Amelinckx S., *Phil. Mag.*, 1, Ser. 8, 269 (1956).
6. Frank F. C., Read W. T., *Phys. Rev.*, 79, 722 (1950).

СПИРАЛЬНЫЕ ЯМКИ ТРАВЛЕНИЯ В КРЕМНИИ [1])

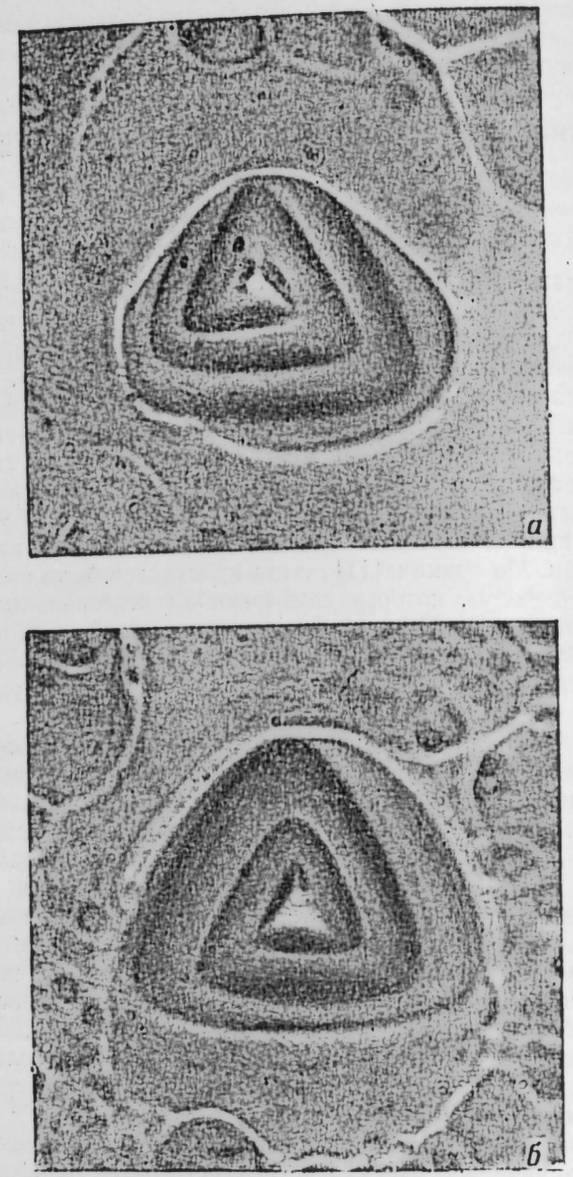
Бардсли, Строгэн

Дислокации в полупроводниковых кристаллах представляют интерес с точки зрения как механических, так и электрических свойств. Одним из наиболее успешных методов выявления дислокаций является травление; недавно Эллис [1] показал, что таким путем можно обнаружить в германии не только краевые, но также и винтовые дислокации. Полагают, что винтовые дислокации с большим вектором Бюргерса приводят к возникновению спиральных ямок травления такого типа, какой наблюдал Эллис. В аналогичной работе Омара, Пандна и Толанского [2] на алмазе не удалось обнаружить спиральных ямок травления, подобных тем, какие видны на германии. На гранях {111} этих кристаллов были видны только спиральные узоры, которые связывают с гексогональными кольцевыми трещинами. Применяя соответствующее травление, нам удалось обнаружить спиральные ямки травления на монокристаллах кремния, который, подобно германию, имеет структуру типа алмаза.

Ямки, показанные на фиг. 1, наблюдались на плоскости {111} монокристалла кремния, который был выращен методом вытягивания из расплава на затравке, ориентированной направлением ⟨ 111 ⟩ вдоль оси роста. Плоскость, выбранная для исследования, нормальна к этой оси. На фиг. 1, *а* показана спираль правого вращения, а на фиг. 1, *б* — спираль левого вращения. Применяя метод освещения, разработанный Толанским [4] и позволяющий определять профиль поверхности, удалось наблюдать некоторые детали формы ямки, видной на фиг. 1, *а*. Депрессия ямки пирамидальная, спадающая по пологой кривой, к почти плоскому дну. Общая глубина ямки 2 *мк*, а высота ступени — около 0,25 *мк*. С помощью того же метода выявляется также много треугольных ямок травления, но они или состоят из замкнутых ступенек, или не имеют ясно выраженной структуры.

Примененный метод травления состоял в следующем. Сначала образцу придавалась плоская поверхность путем шлифовки с применением серии карборундовых порошков. Поверхностный слой удалялся травлением в СР-4. Затем выявлялись ямки травления

[1]) Bardsley W., Stranghan B. W., *J. Electronics*, 1, № 5, 561—562 (1956).



Фиг. 1. Спиралевидные ямки травления на кремнии.

а — спираль правого вращения; *б* — спираль левого вращения.

обработкой в CP-4, к которому добавлялись возрастающие количества уксусной кислоты для замедления скорости травления. В частности, состав травителя, использованного для выявления показанных на фотографиях спиралей, состоял из 10 частей 48%-ной HF, 10 частей концентрированной HNO_3, 20 частей ледяной уксусной кислоты и 1 части Br, причем ямки появлялись на нижней поверхности пластинки, помещенной в чашку Петри. Это указывало на то, что на нижней поверхности скорость травления была замедлена растворенным кремнием и что для выявления спиральных ямок травления нужно применять травитель, который действует медленнее, чем нормальный CP-4. Увеличение количества уксусной кислоты до 50 частей привело к выявлению ямок травления не только на нижней поверхности, но и на верхней.

Интересно описать выявленные таким образом картины травления в терминах дислокационной модели. Так, спиральные ямки травления могут возникать из отдельной винтовой дислокации, а замкнутые террасовидные ямки — из пары винтовых дислокаций противоположного направления. Однако так как развитие таких ямок травления, по-видимому, в каждом отдельном случае сильно зависит от применяемой методики травления, то для установления точной природы кристаллографических дефектов, которые приводят к этим террасовидным ямкам травления, необходимо провести дополнительные исследования с применением некоторых других методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ellis S. G., *J. Appl. Phys.*, 26, 1140 (1955).
2. Omar M., Pandya N. S., Tolansky S., *Proc. Roy. Soc.*, Ser. A. 225, 33 (1954).
3. Pandya N. S., Tolansky S., *Proc. Roy. Soc.*, Ser. A, 225, 40 (1954).
4. Tolansky S., *Z. Electrochem.*, 56, 263 (1952).

V. СВОЙСТВА КРЕМНИЯ

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗГОНКИ КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА[1])

Хониг

Для завершения опубликованных ранее исследований [1—3] по испарению элементов, принадлежащих IV группе таблицы Менделеева, небольшие образцы чистого кремния были подвергнуты возгонке в масс-спектрометре с фокусировкой на 180°. Экспериментальная аппаратура и методика эксперимента были в основном подобны описанным в предыдущей работе [3], за тем исключением, что в данном случае были использованы тигли из окиси бериллия. Температурная шкала калибровалась по известной температуре плавления кремния (1688°К [4]).

Типичный спектр масс ионных групп кремния приведен на фиг. 1. Спектр масс положительных ионов, содержащих от одного до семи атомов кремния, очень похож на аналогичный спектр, полученный ранее при исследовании испарения жидкого германия [1]. Если все же ионные группы Si_8^+ присутствуют, то их интенсивность должна составлять менее 5% от интенсивности ионов Si_7^+. Большие пики SiO^+ и Be^+, зарегистрированные при наиболее высоких температурах возгонки, указывают на то, что значительная часть образца теряется по химической реакции $Si + BeO \rightarrow SiO + Be$.

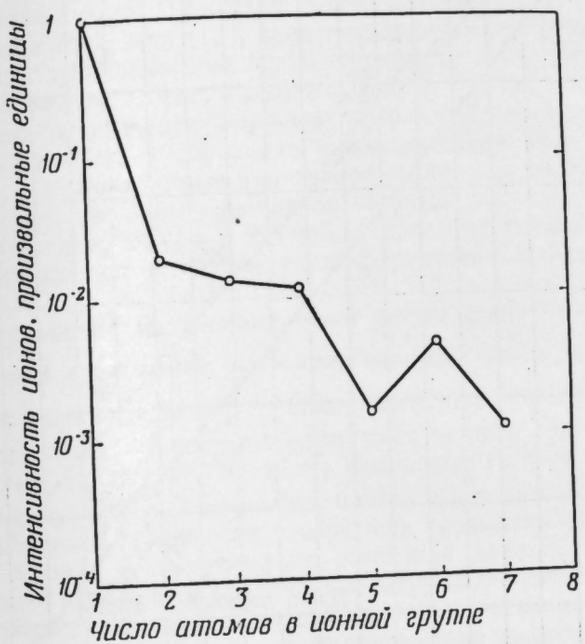
Теплоты сублимации (в *ккал/моль*) для наиболее часто встречающихся ионных групп кремния

Ионная группа	Число экспериментов	Теплота сублимации L_{1550}	Температурный интервал, °К
Si_1	11	105±12	1450—1600
Si_2	4	135±12	1500—1650
Si_3	2	139	1500—1650
Si_4	1	146	1500—1650

[1]) Honig R. E., *J. Chem. Phys.*, 22, № 9, 1610—1611 (1954).

Был проведен анализ и на положительные и на отрицательные ионы кремния, но последние не были обнаружены.

Для четырех наиболее часто встречающихся ионных групп были определены теплоты сублимации (при 1550°К). Они приведены в таблице, в которой также указаны интервалы исследованных

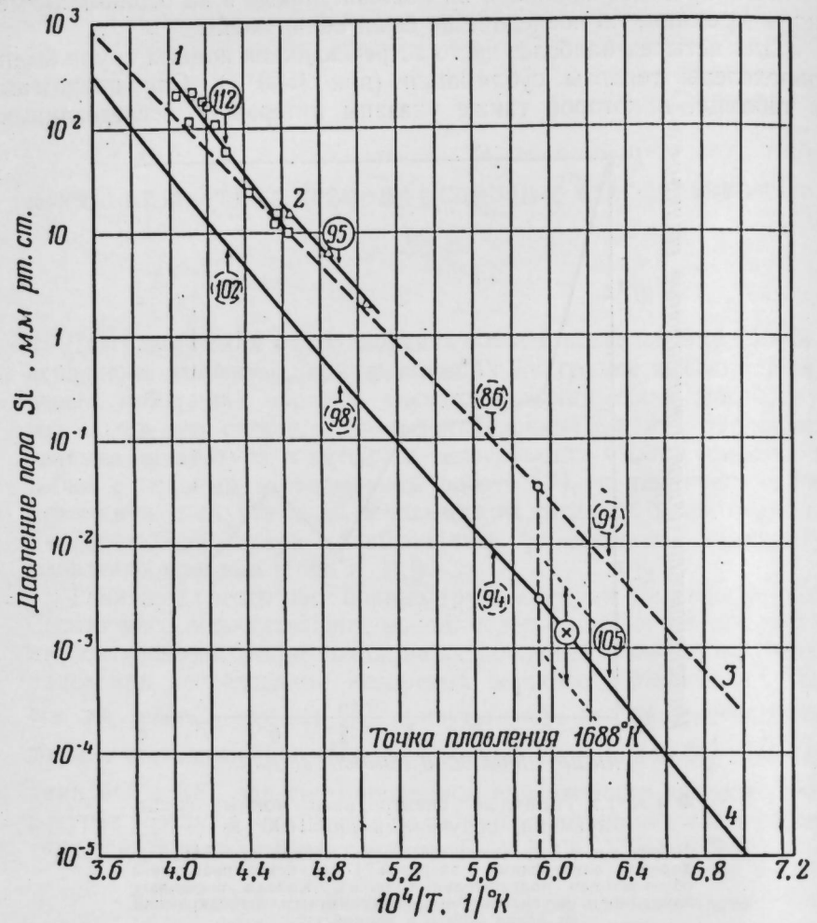


Фиг. 1. Типичный спектр масс ионных групп кремния, полученный при 1660° К.

Нейтральные возгоняющиеся группы атомов путем бомбардировки электронами с энергией 47 *эв* ионизировались с образованием положительных ионов. Кривая показывает зависимость интенсивности ионизированных частиц кремния от числа атомов в ионной группе.

температур. Значительный разброс результатов порядка ±12 *ккал/моль* может быть также обусловлен побочной химической реакцией, имеющей место на поверхности испарения. Из экспериментальных теплот сублимации для Si_1 и Si_2 с помощью хорошо известного энергетического цикла для энергии диссоциации молекулы Si_2 получаем значение 75 *ккал/моль*.

Все более ранние литературные данные по давлению паров кремния [5—10] в конце концов базируются лишь на двух оригинальных работах. Рафф и Коншак [11] исследовали испарение кремния из карборундового тигля в интервале температур 2160—2500°К и нашли методом определения точки кипения, что давление



Ф и г. 2. Сравнение результатов измерения давления паров кремния.

Кривые зависимости давления паров Si (*мм* рт. ст). от $10^4/T$. Кривые: *1* — по данным Раффа и Коншака; *2* — по данным Баура и Бруннера; *3* — по данным Бревера (вычисленная кривая); *4* — по данным настоящего исследования (нижняя часть кривой построена по средним значениям, верхняя — экстраполирована).

Сплошные кружки — экспериментальные значения, пунктирные кружки — вычисленные значения теплот испарения (*ккал/моль*). Числа внутри кружков — теплоты испарения при указанных температурах. Ордината точки × на кривой *4* была определена путем сравнения при одинаковых температурах экспериментально найденной интенсивности Si_1^+ с интенсивностью пика Ge_1^+ для германиевого образца, для которого давление паров было известно [5]. Пунктирные линии, показанные выше и ниже точки × указывают вычисленные пределы ошибки эксперимента.

паров в этом интервале температур изменяется от 10 до 300 *мм* рт. ст. Они получили результаты с большим разбросом, и кривая зависимости $\lg p$ от $\frac{1}{T}$, построенная по их данным только для низких давлений, дает наклон 97 *ккал/моль*. Если же учесть все их данные, то получается наклон 112 *ккал/моль* (см. кривую *1*, фиг. 2). Результаты Баура и Бруннера [12], представленные тремя точками, которые соответствуют давлению паров, полученных в интервале 1980—2160°К, приведены на фиг. 2 в виде кривой *2*. Так как использованный ими корундовый тигель при этих высоких температурах должен сильно реагировать с образцами с образованием SiO, то вполне возможно, что приводимые ими давления слишком высоки. Бревер [9], допустив, что пары кремния одноатомны, использовал данные Раффа, Коншака, Баура и Бруннера для определения давления термодинамическим путем; эти данные приведены на фиг. 2 в виде кривой *3*.

Для сравнения полученных нами результатов с опубликованными на том же графике была нанесена зависимость $\lg p_{об.}$ от $\frac{1}{T}$ по нашим данным, где $p_{об.}$ — общее давление, определяемое как сумма парциального давления различных ионных групп кремния. Полученный наклон $L_{об.}$ не имеет физического смысла, но представляет собой удобный параметр, потому что именно эта величина была измерена и графически изображена предыдущими исследователями. Кривая *4* построена на основании данных, полученных в настоящей работе в интервале температур 1400—1660° К и экстраполированных до высокотемпературного интервала. В основу вычислений были положены экспериментально найденные теплоты сублимации, атомная теплота плавления, равная 11 *ккал/моль* [13], и измеренные значения концентрации отдельных ионных групп. Было сделано допущение, что спектр масс ионных групп кремния, полученный при неравновесном процессе сублимации, представляет концентрации нейтральных групп, испаряющихся при равновесных условиях. Хотя экстраполированная часть кривой *4* лежит на один порядок ниже кривых *1* и *2*, наклоны этих кривых согласуются довольно хорошо. С другой стороны, кривая *3*, которая была построена по данным Бревера при допущении одноатомного испарения, имеет постоянный наклон, который существенно меньше всех экспериментально найденных значений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Honig R. E., *J. Chem. Phys.*, 21, 573 (1953).
2. Honig R. E., *J. Chem. Phys.*, 22, 126 (1954).
3. Honig R. E., *J. Chem. Phys.*, 22, 1610 (1954).
4. Gayler M. L. V., *Nature*, 142, 478 (1938).

5. Kelley K. K., *U. S. Bur. Mines Bull.* № 383., 90, 113 (1935).
6. Eucken A., *Metallwirtschaft*, 15, 63 (1936).
7. Ditchburn R. W., Gilmour J. C., *Revs. Modern Phys.*, 13, 310 (1941).
8. Stull R. E., *Ind. Eng. Chem.*, 39, 540 (1947).
9. Brewer L., статья в сб. «The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics», p. 13, L. E. Anill, Editor, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1950.
10. Kubaschewski O., Evans E. L., Metallurgical Thermochemistry, p. 281, 303, Academic Press, Inc., New York, 1951.
11. Ruff O., Konschak M., *Z. Electrochem.*, 32, 68 (1926).
12. Baur E., Brunner R., *Helv. Chim. Acta*, 17, 958 (1934).
13. Kubaschewski O. et al., *Z. Electrochem.*, 54, 275 (1950).

О ВОДОРОДЕ В ГЕРМАНИИ И КРЕМНИИ[1])

Кроуфорд, Швейнлер, Стивенс

При выращивании кристаллов германия и кремния обычно применяется водородная атмосфера [1][2]) как для защиты материала от окисления, так и в качестве среды, передающей тепло. Поскольку водород может растворяться в расплаве и при охлаждении переходить в твердую фазу, то возникает вопрос о его роли как примеси, влияющей на электрические свойства. Мюллер и др. [3][3]) сообщают о том, что в 1 *г* германия, расплавленного и охлажденного в атмосфере водорода, растворяется 0,186 $см^3$ газообразного водорода. Если допустить, что это значение является типичным и что водород распределен атомарно, то атомная концентрация водорода оказывается равной около $5 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$. Можно полагать, что в кремнии растворяется примерно такое же количество водорода, поскольку кремний является химическим аналогом германия. Так как методом вытягивания выращивают монокристаллы германия и кремния с содержанием электрически активных примесей, меньшим 10^{14} $см^{-3}$, то водород в таких больших количествах должен быть электрически инертным. Ввиду ярко выраженного донорного действия лития [5], который является, по-видимому, примесью внедрения, отсутствие аналогичных донорных уровней для водорода является непонятным. Эта дилемма, по-видимому, была недавно решена в теоретической работе Рейсса [6]. Трактуя незанятое междоузлие как пустоту в диэлектрической среде, он нашел, что, по-видимому, атомарный водород полностью располагается в этой пустоте и, следовательно, диэлектрическая постоянная решетки не влияет сколько-нибудь значительно на его ионизационный потенциал. Однако в случае лития волновая функция 2*s* расщепляется в диэлектрической среде, и ионизационный потенциал значительно понижается.

Хотя теория Рейсса удовлетворительно объясняет экспериментальные факты, недавно полученные данные заставляют предположить, что такая большая концентрация атомарного водорода не может иметь места. Атом водорода обладает неспаренным электроном

---

[1]) Crawford J. H., Jr., Schweinler H. C., Stevens D. K., *J. Appl. Phys.*, 27, № 7, 839—840 (1956).
[2]) Более детальное описание этого вопроса см. в работе [2].
[3]) Это сообщение упоминается в работе [4].

и поэтому является парамагнитным, причем каждый атом вносит в общую восприимчивость один магнетон Бора. Недавно были проведены измерения магнитной восприимчивости германия [7] и кремния [8] высокой степени чистоты в интервале от 75° К до комнатной температуры; при этом не было обнаружено парамагнитной составляющей. Относительная точность измерения в этих экспериментах при постоянной температуре равна приблизительно 0,1%. Следовательно, концентрации свободных спинов, превышающие 10^{17} $см^{-3}$, были бы обнаружены. Боуэр[1]) расширил интервал измерений для германия до 1,3° К при относительной точности около 0,5%. Он также не обнаружил парамагнитной составляющей в пределах ошибки эксперимента (10^{16} $спин \cdot см^{-3}$). Следовательно, содержание атомарного водорода, по-видимому, не превышает 10^{17} $см^{-3}$ в кремнии и 10^{16} $см^{-3}$ в германии.

Вопрос о том, как избыточный водород распределяется в этих материалах, пока еще остается открытым. Содержание водорода в растворе должно быть таково, чтобы он не оказывал влияния на электрические и магнитные свойства. Можно представить несколько возможных случаев: 1) образование химического соединения водорода с акцепторной примесью; 2) образование химического соединения со свободными sp^3-связями вдоль краевых дислокаций; 3) распределение молекул водорода по междоузлиям; 4) образование молекул между двумя атомами, расположенными в соседних междоузлиях. Первые два случая, по-видимому, не осуществляются. Первый случай привел бы к концентрации акцепторов, которую легко можно обнаружить обычными аналитическими методами. Второй случай не может иметь места потому, что плотность имеющихся в кристалле дислокаций (около 10^4 дислокационных линий на $см^2$), по-видимому, не превышает 10^{12} $см^{-3}$. Что касается вероятности осуществления двух последних случаев, то по этому вопросу в настоящее время имеется еще мало сведений. Хотя образование молекулы между атомами, расположенными в соседних междоузлиях, по-видимому, противоречит теории Рейсса и таким образом должно приводить к донорным состояниям, следует напомнить, что линия, связывающая два таких междоузлия, относительно открыта и что электроны связи в этой области не обязательно подвержены влиянию диэлектрической постоянной решетки. Следовательно, мы приходим к выводу, что или водород присутствует в виде молекул, или его содержание не так велико, как это первоначально предполагалось.

Следует напомнить, что результаты, приведенные выше, были получены в 1926 г., когда в распоряжении имелся только сравнительно загрязненный поликристаллический германий. Поэтому следует ожидать наличия многочисленных дислокаций и границ между зернами, с которыми при затвердевании может взаимодействовать водород, растворенный в расплавленном металле. В литературе не было найдено ни одной дополнительно опубликованной работы по этой проблеме. Поэтому прежде чем поднятый здесь вопрос мог бы быть решен, необходимо, по-видимому, провести повторное определение содержания водорода в кристаллах, выращенных в атмосфере водорода, с помощью такого чувствительного метода, как масс-спектрометрический.

[1]) Частное сообщение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Little J. B., Teal G. K., *Phys. Rev.*, 78, 647 (1950).
2. Bridges H. E., *Bell Lab. Rec.*, 33, 41 (1955).
3. Müller, Pike, Graham, *Proc. Am. Phil. Soc.*, 65, 15 (1926).
4. Johnson O. H., *Chem. Revs.*, 51, 431 (1952).
5. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., *Phys. Rev.*, 91, 193 (1953).
6. Reiss H., *Phys. Rev.*, 100, 1806 (1955).
7. Stevens D. K., Cleland, Crawford J. H., Schweinler H. C., *Phys. Rev.*, 100, 1084 (1955).
8. Stevens D. K., Crawford J. H., *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. II, 1, 117 (1956).

ЛЕТУЧИЕ ПРИМЕСИ В КРЕМНИИ И ГЕРМАНИИ[1])

Папазьян, Вольский

Было проведено масс-спектрографическое изучение природы и содержания летучих примесей, присутствующих в кремнии и германии. Методом вакуумной плавки [1, 2] в основной массе кремния и германия был обнаружен водород и кислород. В настоящей работе сообщается, что, кроме этих газов, в кремнии содержится углерод, а в германии — азот и углерод.

Эксперимент проводился следующим образом: образцы кремния и германия помещались в эвакуированный трубчатый сосуд, герметически соединенный с масс-спектрометром. Образцы нагревались пропусканием через них тока. Образцы были вырезаны из кристаллов, выращенных по методу Чохральского, и травились перед экспериментом в СР-4. Для учета поверхностных эффектов эксперименты проводились на стержнях с различными отношениями поверхности к объему. Металлический держатель образца предварительно прокаливался в вакууме. После предварительного отжига для удаления адсорбированных или поверхностных примесей образцы нагревались при определенной температуре до полной экстракции летучих примесей. Германиевые образцы обычно нагревались до 850°, а кремниевые до 1200°. Применялись также и более низкие температуры. В таблице приведены некоторые типичные результаты. Следует отметить, что эти результаты, вероятно, изменяются в зависимости от условий роста кристалла.

Число примесных атомов в 1 $см^3$	H	O	C	N
Германий	$2{,}5 \cdot 10^{18}$	$3{,}6 \cdot 10^{18}$	$2{,}3 \cdot 10^{13}$	См. текст
Кремний	$1{,}7 \cdot 10^{19}$	$1{,}5 \cdot 10^{19}$	$1{,}1 \cdot 10^{19}$	Нет

Были обнаружены примеси H_2, H_2O, CO, CO_2 и N_2. При экстрагировании из германия достаточно большого количества газов

[1]) Papazian H. A., Wolsky S. P., *J. Appl. Phys.*, 27, № 12, 1561 (1956).

азот обнаруживается в нем в количестве порядка 10^{18} атомов в 1 $см^3$. При малых объемах экстрагированного газа CO нельзя было отличить от N_2.

Результаты, полученные в настоящей работе, в общем согласуются с результатами других авторов [1—3].

Из температурной зависимости количества различных экстрагированных газов видно, что у поверхности горячей нити между примесями имеет место ряд химических реакций. Вся совокупность химических равновесий, по-видимому, довольно сложна. Участие кислорода в этих реакциях следует из того, что свободный кислород никогда не был обнаружен при этих экспериментах. Углерод, обнаруженный в настоящем исследовании, попадает, по всей вероятности, из тигля или материалов печи в процессе роста кристалла. Не вполне ясно, находятся ли примеси в кристалле в атомарной или молекулярной форме. Более детальное обсуждение будет приведено в ближайшей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaiser, Keck, Lang, *Phys. Rev.*, 101, 1264 (1956).
2. Thurmond, Guldner, Beach, Semiconductor Symposium, Electronics Division of the Electrochemical Society, San Francisco, May 1956.
3. Robinson, Rosenberg, Gatos, *J. Appl. Phys.*, 27, 962 (1956).

АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНИЯ [1])

Лоу, Франсуа

Исследование адсорбции аргона, азота, двуокиси углерода, окиси углерода, водорода, кислорода и паров воды на поверхности кремния было проведено путем нагревания нити с применением масс-спектрометра для измерения давления. Все измерения были выполнены при 300° К и давлениях от 10^{-7} до 10^{-4} *мм* рт. ст. Было также исследовано разложение двуокиси углерода и паров воды при различных температурах.

Введение

Недавно была исследована адсорбция газов германием [1, 2] путем нагревания нити [3], но для кремния подобной работы до настоящего времени проведено не было. Различными исследователями [4] было показано, что состояние поверхности (т. е. количество и природа адсорбированного вещества) может заметно влиять на электрические свойства полупроводников, так что исследование адсорбции газов необходимо для понимания физики поверхностного слоя.

Целью настоящей работы является получение данных об адсорбции газов на поверхности кремния, которая была исследована методом нагревания нити с применением масс-спектрометра для измерения давления. При любом исследовании такого рода необходимо сначала с помощью масс-спектрометра идентифицировать продукты разложения адсорбированного газа. Таким методом была исследована адсорбция аргона, азота, водорода, окиси углерода, двуокиси углерода, кислорода и паров воды.

Экспериментальная часть

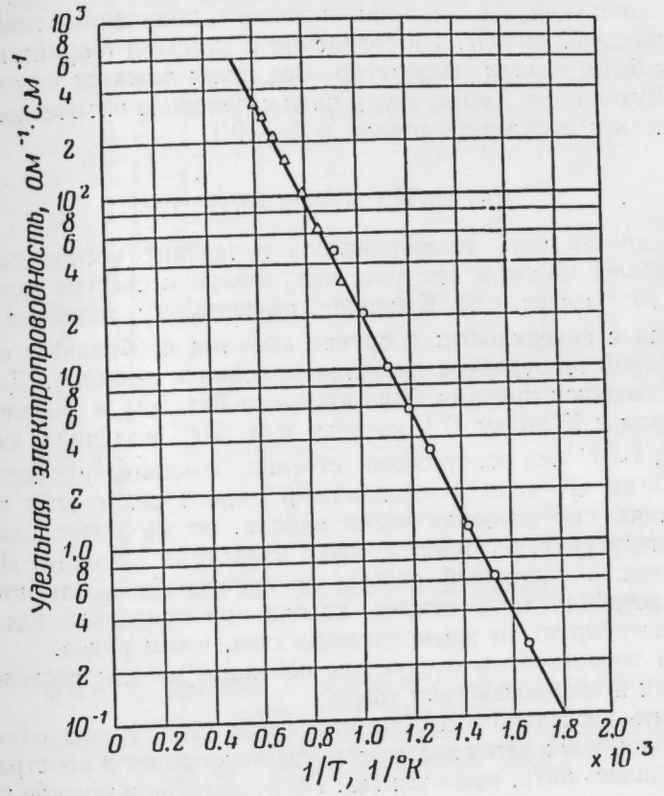
АППАРАТУРА

Из монокристалла кремния *n*-типа с удельным сопротивлением 5 *ом·см* вырезалась нить размерами 2 × 2 × 100 *мм*. Она полировалась с помощью карборунда зернистостью 600 меш и травилась[2]),

[1]) Law J. T., Francois E. E., *J. Phys. Chem.*, 60, № 3, 353—358 (1956).

[2]) В травящем растворе состава: 25 *мл* конц. HNO_3 и 25 *мл* 48%-ной HF.

после чего к ее концам были припаяны молибденовые вводы. Затем нить монтировалась в стеклянную ампулу и присоединялась к входной линии масс-спектрометра типа «Консолидейтид», как было описано ранее. Ампула с нитью кремния откачивалась через ионизационную камеру масс-спектрометра, из которой был удален входной жиклер. Ток для нагрева нити подавался через вариак, который регулировался вручную. Вследствие большого изменения удельного сопротивления нити при нагреве от комнатной температуры до 500° в этом интервале был возможен очень ограниченный температурный контроль.



Фиг. 1. Собственная проводимость кремния в зависимости от температуры.

○ Морин и Майта; △ настоящая работа.

Во время нагрева нити масс-спектрометр фокусировался на массу ионизированной частицы исследуемого газа и на осциллографе производилась регистрация десорбируемого газа. В то же самое

время с помощью ионизационного манометра измерялось изменение давления. Температура в пределах видимого излучения определялась с помощью оптического пирометра с поправочным коэффициентом на эмиссию, равным 0,40; одновременно измерялось электросопротивление нити.

Значения удельной электропроводности, полученные таким образом, приведены на фиг. 1 в сравнении с данными Морина и Майты [5] для более низких температур. Все точки ложатся на одну и ту же прямую линию. Температуру нити с помощью оптического пирометра нельзя определить точнее $\pm(5—10°)$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

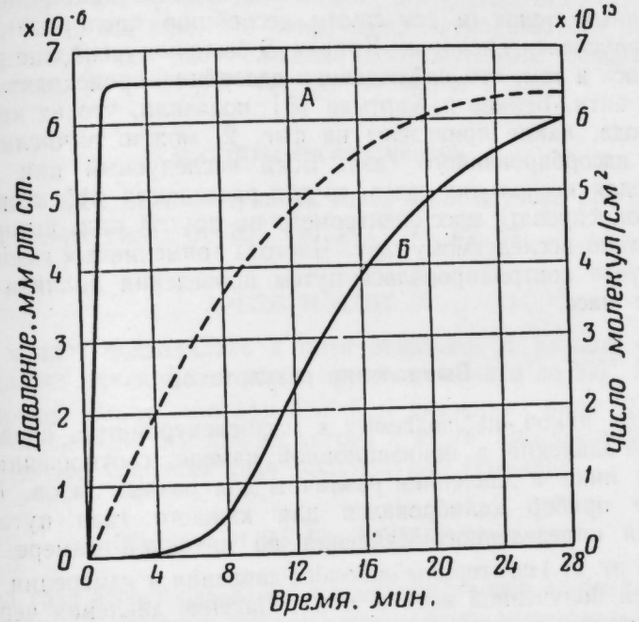
Кремниевая нить дегазировалась в течение нескольких дней при наиболее высоком вакууме, получаемом в системе (приблизительно 10^{-8} *мм* рт. ст.). Кислород, по-видимому, наиболее трудно удаляется с поверхности; в случае кремния стабильным окислом при высокой температуре является моноокись кремния. Давление паров моноокиси кремния было измерено Гельдом и Кочневым [6] и Шефером и Хёрнлем [7], которые при 1200° получили значения $8 \cdot 10^{-2}$ и $4 \cdot 10^{-1}$ *мм* рт. ст. соответственно. Эти значения достаточно высоки, так что если поверхностный окисел ведет себя во всех отношениях как основная масса окисла, то он будет удаляться при температурах, близких к точке плавления кремния. Данные, полученные в настоящей работе, воспроизводимы, так что если после адсорбции нить отжечь, то она при повторной адсорбции вновь адсорбирует то же количество газа, что и ранее.

Были использованы следующие основные методы исследования адсорбции и взаимодействия газов.

1. Нить несколько раз отжигалась при 1200° (точка плавления 1420°) в вакууме и затем после охлаждения кремния в пространство, где находилась нить, вводился газ. После нагрева в течение различных периодов времени при продолжающемся потоке газа нить отжигалась при фокусировке на характеристический пик газа. При нагреве кремния давление резко возрастало, а затем падало, так как система откачивалась. В то же самое время с помощью ионизационного манометра замерялось изменение давления. Для проверки обратимости изотерм газ можно было откачать, прежде чем отжигать нить. При давлениях в интервале 10^{-7}—10^{-4} *мм* рт. ст. изменение давления при отжиге было в пределах 10^{-6}—10^{-5} *мм* рт. ст. Этот метод был использован для аргона, азота, водорода, окиси углерода, двуокиси углерода и воды.

2. В тех случаях, когда происходила реакция, использовался следующий метод. Масс-спектрометр фокусировался на ионизированную частицу одного из продуктов реакции при потоке газа через систему и при холодной нити. Далее, кремний нагревался ступенями в 100 или 50°; получалась непрерывная запись парциального давления продуктов разложения.

Полученные значения более соответствуют установившемуся состоянию, чем равновесному, так как газ непрерывно течет через



Фиг. 2. Давление в системе в зависимости от времени после впуска кислорода.

Кривая *А* — в отсутствие адсорбции; кривая *Б* — при адсорбции; пунктирная кривая дает число молекул кислорода, адсорбированных на 1 *см*² в зависимости от времени.

систему. Таким путем было исследовано разложение воды и двуокиси углерода.

3. Количество кислорода, адсорбированного на поверхности кремния, не может быть определено путем отжига нити, так как он удаляется в форме окиси кремния, которая вследствие ее низкой летучести не достигает ионизационной камеры. Однако имеется другой путь определения степени адсорбции.

На фиг. 2 показаны две кривые давления в системе в зависимости от времени. Кривая *Б* была получена после отжига кремния в высоком вакууме, охлаждения и последующего впуска кислорода.

После завершения этого процесса система с холодной нитью откачивалась, и затем при повторном пропускании кислорода получалась кривая *А*. Начальная часть кривой *А* обусловлена временем,

которое требуется для того, чтобы в системе установилось равновесное давление после впуска газа в эвакуированное пространство. Разница между этими двумя кривыми обусловлена адсорбцией или на стеклянных стенках или на кремнии. Для того чтобы устранить первую возможность, нить нагревалась в вакууме в течение времени, недостаточного для того, чтобы вызвать какой-либо нагрев стеклянных стенок (и тем самым десорбцию кислорода), и затем вновь впускался кислород. Кривая *Б* была получена еще раз, и мы убедились в том, что наблюдаемая адсорбция происходит на кремниевой нити. Беккер и Хартман [3] показали, что из кривых такого рода, какие приведены на фиг. 2, можно вычислить количество адсорбированного газа. Если исследуемый пик является общим для нескольких газов, то для разделения эффектов необходимо фокусировать масс-спектрометр на другой пик, который присущ только исследуемому газу. Чистота применяемых газов в каждом случае контролировалась путем проведения анализа во всем спектре масс.

Вычисление результатов

Высота пиков, наблюдаемых в масс-спектрометре, представляет значение давления в ионизационной камере; соотношения между высотой пика и давлением различны для разных газов. По этой причине прибор калибровался для каждого газа путем установления определенного давления во впускной камере (обычно 10^{-3} *мм* рт. ст.) со стороны высокого давления и измерения соответствующей полученной высоты пика. Падение давления через жиклер известно для всех исследованных газов. Полученные значения можно проверить, измеряя ионизационным манометром давление в трубке с нитью в одно время с определением высоты пика. Эти значения никогда не отличались более чем на 10%.

Объем системы известен, так что число десорбированных молекул с единицы площади поверхности можно вычислить из

$$N = \frac{KV\Delta p}{A},$$

где K — число молекул в 1 *л* при $p = 1$ *мм* рт. ст. (при 300° К $K = 3{,}2 \cdot 10^{19}$); V — объем системы; Δp — изменение давления в *мм* рт. ст. при отжиге нити; A — площадь поверхности кремния в $см^2$.

Нить, протравленная в СР-4, имеет гладко отполированную поверхность с геометрической площадью в 8 $см^2$. После завершения процесса очистки она имела вид поверхности, обработанной пескоструйной машиной, с действительной площадью более 8 $см^2$. Из нашей работы по германию известно, что поверхность после пескоструйной обработки имеет коэффициент шероховатости поверхности 3, потому что она адсорбирует в 3 раза больше газа, чем протравленная поверхность. С помощью электронного микроскопа было проведено сравнительное исследование поверхности кремниевой нити после пескоструйной обработки и поверхности, полученной после травления. Было найдено, что поверхность нити после травления менее шероховата, чем поверхность нити после пескоструйной обработки. Было найдено, что коэффициент шероховатости поверхности равен 2,5, что дает площадь действительной поверхности 20 $см^2$. Отсюда $N = 6{,}4 \cdot 10^{18}\ \Delta p$ для объема в 4 *л*.

Результаты экспериментов

Адсорбция всех нижеследующих газов была изучена при 300° К и при давлениях газов от 10^{-7} до 10^{-4} *мм* рт. ст.

АРГОН И АЗОТ

Аргон и азот подводились к нити отдельно. В каждом случае не наблюдалось никакой десорбции при нагреве нити до 600°. Можно поэтому предположить, что при 300° К и давлениях ниже 10^{-4} *мм* рт. ст. не происходит адсорбция аргона и азота. Подобный результат при тех же условиях был получен для германия.

ВОДОРОД И ОКИСЬ УГЛЕРОДА

Эти два газа адсорбировались в заметной степени, но без химической реакции. Количество адсорбированного газа измерялось в зависимости от времени, в течение которого газ находился в контакте с кремнием. Из первой части кривой этого типа можно вычислить вероятность прилипания или ту часть молекул, бомбардирующих поверхность, которые адсорбируются.

Число молекул газа в установившемся состоянии, которые бомбардируют единичную поверхность в единицу времени, дается уравнением

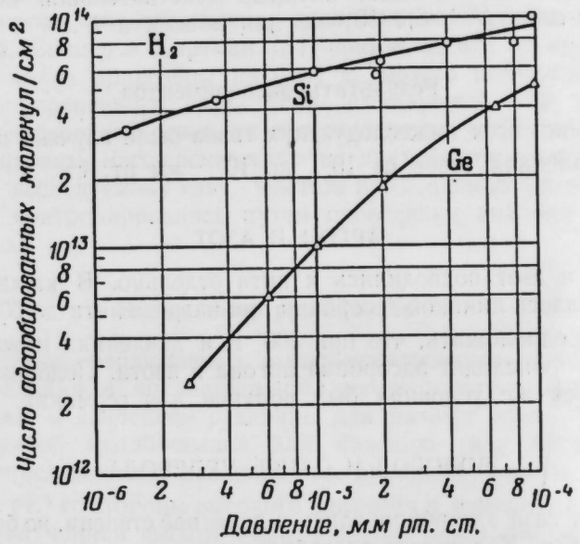
$$\upsilon = 3{,}513 \cdot 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}}\ см^{-2} сек^{-1}.$$

Для водорода при 300° К и давлении 1 *мм* рт. ст.

$$\upsilon = 1{,}43 \cdot 10^{21}\ см^{-2} сек^{-1},$$

а для окиси углерода $\upsilon = 3{,}8 \cdot 10^{20}\ см^{-2}\ сек^{-1}$. Число молекул, адсорбированных нитью в 1 сек., определяется произведением $vpa_{н}s$, где p — давление газа в *мм* рт. ст.: $a_{н}$ — площадь поверхности нити в $см^2$ и s — вероятность прилипания.

Из начальных наклонов кривых, полученных экспериментально, найдено, что s равно примерно 10^{-5} как для водорода, так и для окиси углерода. Это означает, что из каждых 10^5 молекул, которые ударяются о поверхность, адсорбируется только одна. Однако значение s, возможно, слишком низко, так как для охлаждения нити до комнатной температуры после отжига, который происходит



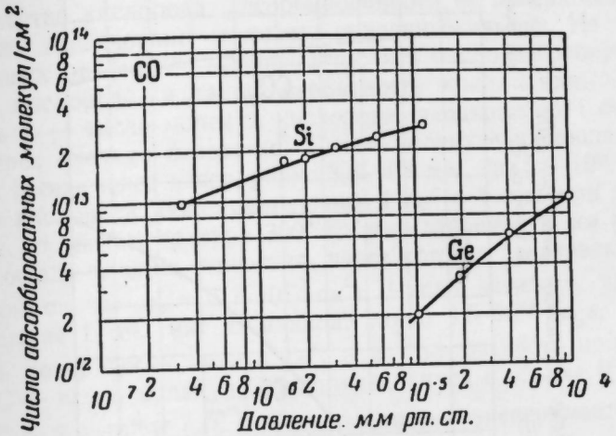
Фиг. 3. Изотермы адсорбции водорода на кремнии и германии при 300° К.

в момент времени $t = 0$, требуется некоторое время. Это означает, что во время, соответствующее первой части кривой, адсорбция происходит на поверхности, температура которой больше 300° К, и так как было найдено, что полная десорбция происходит при температурах, близких к 600° К, то полученное низкое значение s, по-видимому, вполне приемлемо. В предыдущей работе по германию были получены те же значения вероятности прилипания.

На фиг. 3 и 4 показано число молекул водорода и окиси углерода соответственно, адсорбированных на 1 $см^2$ в зависимости от равновесного давления газа. На тех же самых фигурах приведены данные, полученные для германия [2].

Соответствие в значениях числа адсорбированных молекул окиси углерода, полученных с помощью ионизационного манометра и масс-спектрометра, находилось в пределах 10%. Изотермы для водорода и окиси углерода необратимы, т. е. количество десорби-

рованного материала не зависит от того, снижалось давление перед нагревом нити или нет. Это указывает на то, что адсорбционные силы, очевидно, сильнее, чем чисто ван-дер-ваальсовские или дисперсионные силы. В случае водорода это заключение вытекает из того, что, хотя точка кипения водорода немного ниже, чем точка кипения окиси углерода, количество адсорбированного материала при данном давлении больше в 2—3 раза.



Фиг. 4. Изотермы адсорбции окиси углерода на кремнии и германии при 300° К.

Дьяконов и Самарин [8] сообщают, что водород слабо адсорбируется кремнием в температурном интервале 300—1200°. Если бы это имело место в наших экспериментах, то мы должны были бы обнаружить уменьшение давления при нагреве в этом температурном интервале. Никакого изменения давления не наблюдалось, так что адсорбция должна быть очень малой.

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

При нагреве нити после выдержки в атмосфере двуокиси углерода при давлениях до 10^{-4} *мм* рт. ст. происходит десорбция CO_2. Был исследован также пик окиси углерода, чтобы определить, не происходит ли какая-либо диссоциация на поверхности. Она не была обнаружена, так что при комнатной температуре (300° К) и давлениях ниже 10^{-4} *мм* рт. ст. не происходит адсорбции двуокиси углерода ни в условиях диссоциации, ни в ее отсутствии.

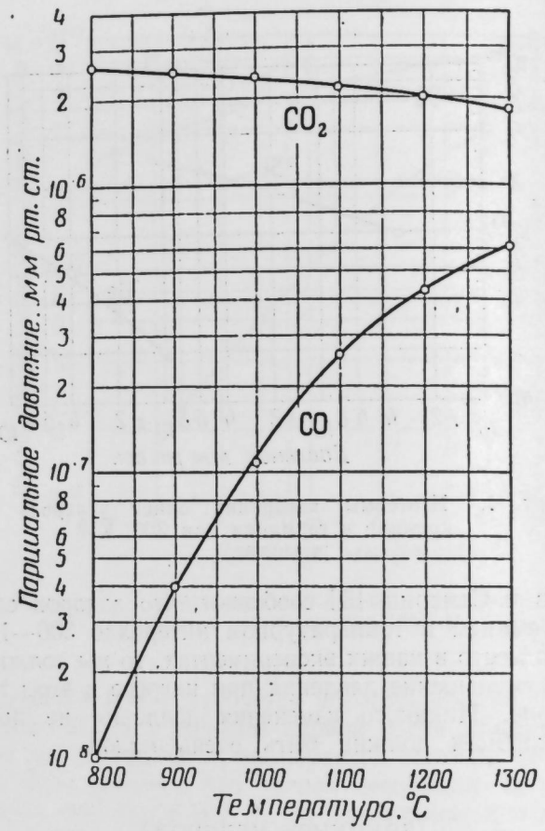
При прохождении двуокиси углерода над кремниевой нитью,

нагретой до температуры выше 800°, происходит разложение до окиси углерода и, по-видимому, образование окиси кремния:

$$Si_{тв.} + 2CO_{2\,газ} \rightleftarrows SiO_{2\,тв.} + 2CO_{газ} \quad (1)$$

или

$$Si_{тв.} + CO_{2\,газ} \rightleftarrows SiO_{газ} + CO_{газ}. \quad (2)$$



Фиг. 5. Парциальные давления окиси углерода и двуокиси углерода в зависимости от температуры кремниевой нити.

Эта реакция была исследована описанным выше методом. На фиг. 5 показаны парциальные давления окиси углерода и двуокиси углерода в зависимости от температуры кремния.

Было проведено два эксперимента, в которых начальные давления двуокиси углерода различались в 3 раза. Отношение CO/CO_2 для этих двух экспериментов было одинаковым. Так как данные были получены скорее при установившемся состоянии, чем при равновесных условиях (поток газа протекал через систему), то вычисление термодинамических величин невозможно.

КИСЛОРОД

Количество кислорода, адсорбированного на поверхности кремния, было исследовано методом, описанным выше. Из кривых, приведенных на фиг. 2, можно вычислить число адсорбированных молекул кислорода, а также вероятность прилипания.

Пусть L — число молекул кислорода, входящих за 1 сек. в систему через входное отверстие. Число молекул, уходящих из системы за 1 сек. через насос, равно $3{,}6\cdot10^{20}\,pa_0$, где $3{,}6\cdot10^{20}$ — число молекул кислорода, бомбардирующих 1 $см^2$ в 1 сек. при давлении 1 $мм$ рт. ст. и температуре 300° К, p — давление в $мм$ рт. ст. и a_0 — площадь сечения отверстия, через которое откачиваются газы (в данном случае $a_0 = 6{,}7\cdot10^{-2}\ см^2$). Число молекул, удаляемых из объема за 1 сек. нитью накала, равно $3{,}6\cdot10^{20}\,pa_н s$, где $a_н$ — площадь поверхности нити в $см^2$, а s — вероятность прилипания. Пусть C — число молекул, накапливающихся в объеме V за 1 сек. Тогда $C = 3{,}2\cdot10^{19}V\left(\frac{dp}{dt}\right)$. В большинстве экспериментов C мало и им можно пренебречь, так как $\frac{dp}{dt}$ мало. В любой момент времени t эксперимента разность между скоростью, с которой молекулы наполняют объем, и скоростью, с которой они уходят, должна быть равна скорости аккумуляции. Отсюда

$$L - 3{,}6\cdot10^{20}(pa_0 + pa_н s) \approx 0.$$

Когда s мало или равно нулю,

$$L = 3{,}6\cdot10^{20}p_0a_0,$$

где p_0 есть значение p при $s = 0$, т. е. когда нить насыщена.

Отсюда

$$s = \frac{a_0}{a_н}\frac{p_0 - p}{p}.$$

Пусть N_a равно числу молекул, адсорбированных на 1 $см^2$ поверхности кремния в момент времени t, тогда

$$\frac{dN_a}{dt} = 3{,}6\cdot10^{20}ps = 3{,}6\cdot10^{20}\frac{a_0}{a_н}(p_0 - p)$$

и

$$N_a = 3{,}6\cdot10^{20}\frac{a_0}{a_н}\int_0^t (p_0 - p)\,dt.$$

Это означает, что число молекул, адсорбированных на 1 $см^2$ кремния, пропорционально площади между кривыми A и $Б$ (см. фиг. 2) от 0 до t.

Для аппаратуры, примененной в настоящем исследовании, $N_a = 1{,}21 \cdot 10^{18} \int_0^t (p_0 - p)dt$.

Результаты, полученные из этого уравнения, даны на фиг. 2 пунктирной линией. Из значений количества адсорбированного кислорода и давления газа, приведенного на фиг. 2, можно вычислить значения вероятности прилипания. Если допустить, что скорость испарения атомов кислорода ничтожно мала, то

$$s = \frac{N'}{vp}\frac{d\theta}{dt},$$

где $v = 3{,}6 \cdot 10^{20}$ *молекул·см*$^{-2}$*сек*$^{-1}$, p — давление газа в *мм* рт. ст., N' — число молекул в мономолекулярном слое и $\frac{d\theta}{dt}$ — изменение толщины слоя со временем. N' равно 10^{15} молекул на 1 $см^2$, если допустить, что на 1 атом кремния на поверхности приходится в среднем 1 молекула кислорода для различных плоскостей.

Значения s, вычисленные таким образом, приведены на фиг. 6 в зависимости от θ. Наиболее интересным свойством кривой является быстрое уменьшение s за пределами одного слоя адсорбированного кислорода. При переходе от одного к пяти слоям кислорода на поверхности s уменьшается на три порядка. Во время адсорбции первого слоя s близко к единице, т. е. адсорбируется почти каждая молекула кислорода, которая ударяется о поверхность.

Такого значительного уменьшения s следовало ожидать потому, что только первый слой кислорода можно рассматривать как действительно хемосорбированный. За его пределами образуется окисная пленка, что, очевидно, является совершенно другим процессом.

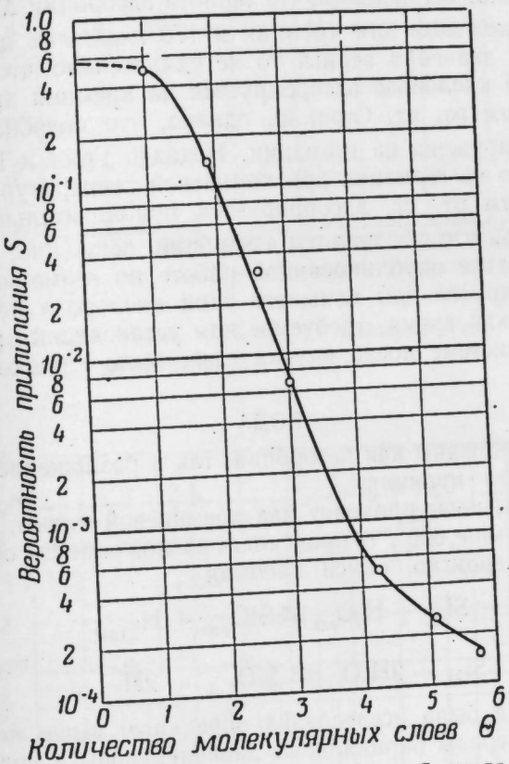
Значение $6 \cdot 10^{15}$ молекул, принятое для комнатной температуры, довольно хорошо согласуется с данными, полученными Алленом и Митчеллом [9] для адсорбции кислорода на меди. Они нашли, что при 300° К и давлении кислорода порядка 10^{-3} *мм* рт. ст. образуется окисная пленка толщиной 24 Å примерно за 1 час.

Далее можно попытаться вычислить теплоту адсорбции кислорода на кремнии и германии. Как показал Элей [10], если допустить, что при химической адсорбции связи являются ковалентными, то теплоту адсорбции можно вычислить в терминах энергии связей $E_{(M-O)}$ и $E_{(O-O)}$, где $E_{(M-O)}$ — энергия связи адсорбент—кислород, а $E_{(O-O)}$ — энергия диссоциации кислорода. Он предположил, что

энергия поверхностной связи М—О определяется уравнением Паулинга [11]

$$E_{(M-O)} = \frac{1}{2}\left[E_{(M-M)} + E_{(O-O)}\right] + 23{,}06\,(X_M - X_O)^2,$$

где $E_{(M-M)}$ — сила связи между атомами адсорбента, а X_M и X_O — степень электроотрицательности атомов адсорбента и кислорода соответственно.



Фиг. 6. Вероятность прилипания S кислорода на поверхности кремния в зависимости от толщины покрытия.

Отсюда теплота адсорбции, которая определяется уравнением

$$\Delta H_a = -2E_{(M-O)} + E_{(O-O)},$$

оказывается равной

$$\Delta H_a = -E_{(M-M)} - 46{,}12\,(X_M - X_O)^2.$$

Стивенсон [12] получил значения X_M из рабочей функции φ_M материала адсорбента ($X_M = 0{,}355\,\varphi_M$), используя допущение Пау-

линга [11] относительно степени электроотрицательности атомов газов. При этом он получил значения теплоты хемосорбции водорода для ряда металлов в хорошем согласии с экспериментом.

Значение $E_{(м-м)}$ есть четвертая часть теплоты испарения адсорбента. Теплота испарения кремния, по Раффу [13], равна 105,5 *ккал/моль* и 91,5 *ккал/моль* для германия, по Сёрси и Фримену [14]. Допуская, что рабочая функция равна 4,8 *эв* для обоих веществ и X_O равно 3,5, мы находим, что теплота адсорбции ΔH_a кислорода равна 173 *ккал/моль* для кремния и 170 *ккал/моль* для германия.

Если эти значения верны, то не удивительно, что мономолекулярный слой кислорода адсорбируется на кремнии при давлениях около 10^{-6} *мм* рт. ст. Странно, однако, что подобная адсорбция не была обнаружена на германии. Недавно Грин и Кафалас [15] показали, что на германии при комнатной температуре и давлении около 10^{-3} *мм* рт. ст. адсорбируется приблизительно 1—2 слоя кислорода, так что обе теплоты адсорбции, возможно, близки к истинным. В ранее опубликованной работе по германию адсорбции мономолекулярного или меньшего слоя кислорода не было обнаружено, так как время, требуемое для установления равновесного давления в системе после впуска газа, было слишком непродолжительно.

ВОДА

Были исследованы как десорбция, так и разложение паров воды на поверхности кремния.

Когда пары воды проходят над кремниевой нитью, нагретой до температуры выше 600°, то происходит разложение ее с образованием водорода и, вероятно, окиси кремния

$$Si_{тв.} + H_2O_{газ} \rightleftarrows SiO_{газ} + H_{2\,газ},$$

или

$$Si_{тв.} + 2H_2O_{газ} \rightleftarrows SiO_{2\,тв.} + 2H_{2\,газ}.$$

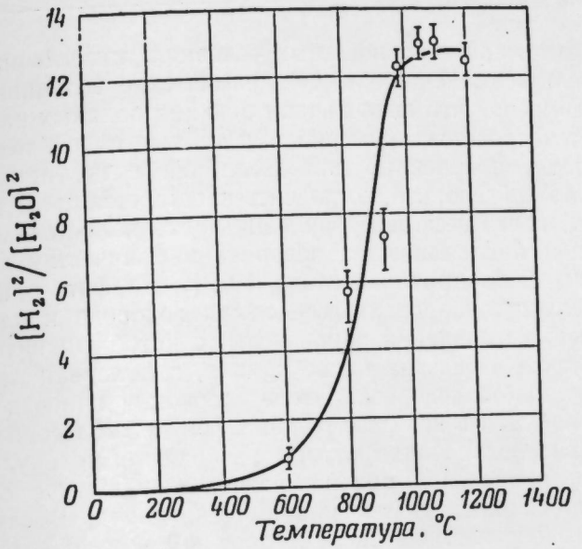
Эта реакция была исследована описанным выше методом; при этом были измерены парциальные давления воды и водорода в зависимости от температуры кремния.

Если указанное выше равновесие имеет место, то константы равновесия можно определить следующими уравнениями:

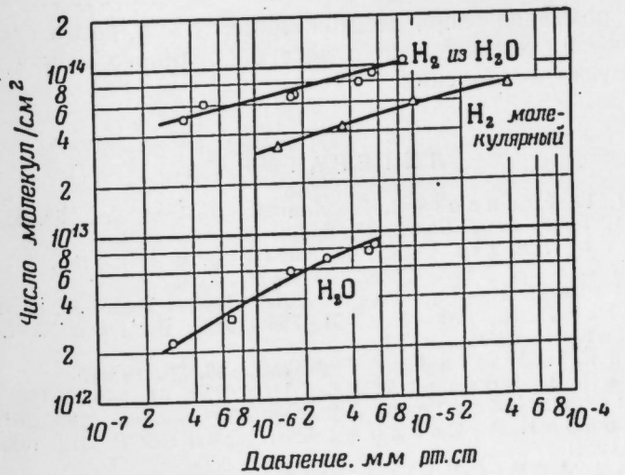
$$K_1 = \frac{[SiO]\,[H_2]}{[H_2O]} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[H_2]^2}{[H_2O]^2}$$

при допущении, что как Si, так и SiO_2 присутствуют в твердом виде, т. е. их активности равны единице.

На фиг. 7 дано отношение $\frac{[H_2]^2}{[H_2O]^2}$ в зависимости от температуры кремния. Выше было показано, что изучение реакций



Фиг. 7. Отношение $[H_2]^2/[H_2O]^2$ в зависимости от температуры нити.



Фиг. 8. Изотермы адсорбции воды и водорода образовавшегося при разложении на поверхности, по сравнению с изотермой для молекулярного водорода при 300° К.

было проведено при неравновесных условиях, так что мы не пытались вычислить какие-либо термодинамические величины. Однако было обнаружено, что аналогичная реакция водяных паров с германием [1] начинается примерно при той же самой температуре.

Результаты, полученные для десорбции воды, приведены на фиг. 8. Было найдено, что, когда нить нагревается после адсорбции паров воды, почти весь десорбированный газ является водородом, причем отношение количества водорода к количеству десорбированной воды было приблизительно 10 : 1. На фиг. 8 приведены кривые числа десорбированных молекул водорода и паров воды в зависимости от давления паров воды, с которыми нить находилась в контакте. Показана также кривая, полученная для десорбции молекулярного водорода. После адсорбции паров воды водорода десорбируется в два раза больше, чем после адсорбции молекулярного водорода. Полагают, что разложение молекул воды на поверхности происходит при комнатной температуре благодаря образованию сильных связей кремний—кислород. В случае германия также образовывалось некоторое количество водорода, но количество десорбированного водорода составляло одну десятую количества паров воды, что совершенно противоположно поведению кремния. Если учесть количества десорбированных водорода и воды, то получится значение числа молекул воды, бывших вначале на поверхности. При давлении 10^{-4} *мм* рт. ст. это соответствует примерно одной десятой мономолекулярного слоя, т. е. много меньше, чем количество адсорбированного кислорода при соответствующем давлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Law J. T., Francois E. E., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 58, 925 (1954).
2. Law J. T., *J. Phys. Chem.*, 59, 543 (1955).
3. Apker L., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 846 (1948); Becker J. A., Hartman C. D., *J. Phys. Chem.*, 57, 157 (1953).
4. Brattain W. H., Bardeen J., *Bell System Tech. J.*, 32, 1 (1953); Clarke E. N., *Phys. Rev.*, 91, 756 (1953); Brawn W. L., *Phys. Rev.*, 91, 518 (1953).
5. Morin F. J., Maita J. P., *Phys. Rev.*, 96, 28 (1954).
6. Гельд П. В., Кочнев М. И., *ДАН СССР*, 61, 649 (1948).
7. Schäfer H., Hörnle R., *Z. anorg. allgem. chem.*, 263, 261 (1950).
8. Дьяконов И. А., Самарин А., *Изв. АН СССР*, Отд. техн. наук, 813 (1954).
9. Allen J. A., Mitchell J. W., *Disc. Faraday Soc.*, 8, 309 (1950).
10. Eley D. D., *Disc. Faraday Soc.*, 8, 34 (1950).
11. Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
12. Stevenson D. P., *J. Chem. Phys.*, 23, 203 (1955).
13. Ruff O., *Trans. Electrochem. Soc.*, 68, 87 (1935).
14. Searcy A. W., Freeman R. D., *J. Chem. Phys.*, 23, 88 (1955).
15. Green M., Kafalas J. A., The Electrochemical Society Meeting, Cincinnati. Ohio. May 1955.

ИЗМЕРЕНИЯ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ И ИХ ТЕРМИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ[1])

Мак-Скимин, Бонд, Бюлер, Тил

Интерес к свойствам монокристаллов кремния, возникший в связи с их применением как полупроводников, побудил нас провести измерения упругих постоянных двух монокристаллов. На кристаллах были проведены измерения скорости распространения как поперечных, так и продольных волн методом, описанным недавно в работе Мак-Скимина [1]. Были использованы частоты в интервале 8—12 *Мгц*.

В работе были определены три независимые упругие константы; при расчетах плотность кремния, измеренная пикнометром, была принята равной 2,331. Полученные данные и расчетные формулы приведены в таблице (см. стр. 244).

Как указывалось выше, измерения были проведены на двух кристаллах, причем для вычисления упругих постоянных были использованы данные, полученные для кристалла бо́льших размеров. Контрольные измерения были проведены на кристалле меньших размеров. Несмотря на малую точность метода «перекрывающихся импульсов», примененного для этих двух измерений полученные скорости совпадали в пределах 0,15%.

Как показало травление и рентгенографическое исследование оба кристалла имели весьма совершенную структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. McSkimin H. J., *J. Acoust. Soc. Am.*, 22, 413 (1950).

[1]) McSkimin H. J., Bond W. L., Buehler E., Teal G. K *Phys. Rev.*, 83, № 5, 1080 (1951).

Данные для монокристаллов кремния ($\rho = 2{,}331$; $\alpha = 7{,}63 \cdot 10^{-6}$)

Направление распространения волн	Направление движения частиц	Тип волн	Уравнение скорости	Скорость при 25°, 10^5 *см/сек*	Температурный коэффициент скорости, 10^{-6} *град*$^{-1}$
Кристалл 1					
110 $l = 9{,}0140$ *мм*	$1\bar{1}0$	Поперечные	$V_1 = \left(\frac{0{,}5\,C_{11} - 0{,}5\,C_{12}}{\rho}\right)^{1/2}$	4,682	—
001 $l = 5{,}9746$ *мм*	110	»	$V_2 = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{1/2}$	5,843	—16,3
001	001	Продольные	$V_3 = \left(\frac{C_{11}}{\rho}\right)^{1/2}$	8,474	—26,2
110	110	»	$V_4 = \left(\frac{0{,}5\,C_{11} + 0{,}5\,C_{12} + C_{44}}{\rho}\right)^{1/2}$	9,167 (вычисленная)	—
Контрольный кристалл 2					
110 $l = 3{,}2215$ *мм*	110	Поперечные	V_1	4,682	—42,3
110	001	»	V_2	5,834 (29°)	—
110	110	Продольные	V_4	9,152 (30°)	—

Упругие константы (25°), 10^{12} *дин/см*^{2}	Температурный коэффициент упругости, 10^{-6} *град*$^{-1}$
$C_{11} = 1{,}6740$ $C_{12} = 0{,}6523$ $C_{44} = 0{,}7957$	$K_{C_{11}} = -75{,}3$ $K_{C_{12}} = -24{,}5$ $K_{C_{44}} = -55{,}5$

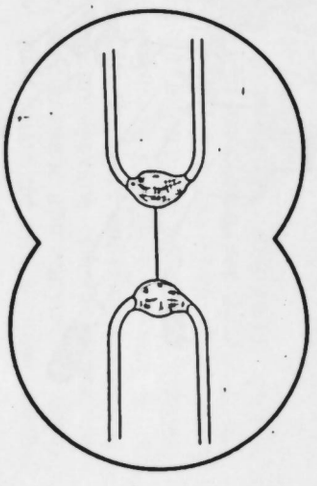
Неточность измерений для кристалла 1

l — 0,02%; частота — 0,01%; упругие постоянные — 0,26%; ρ — 0,10%; скорости — 0,08%

ИСПЫТАНИЕ НА РАСТЯЖЕНИЕ КРЕМНИЕВЫХ НИТЕЙ [1])

Эйзнер

После работы Комптона, Мендиза и Арнольда [1] по выращиванию металлических нитей рядом исследователей были проведены механические испытания нитей, выявившие их чрезвычайно высокую прочность [2—4]. Эти испытания были скорее качественными, так как, хотя деформация измерялась довольно точно, определить напряжения было нельзя. Все механические испытания нитей, опубликованные до сих пор в литературе и известные автору данной статьи, были испытаниями на изгиб, при которых напряжения, выдерживаемые нитью до разрушения, вычислялись из деформации (радиуса кривизны) и модуля упругости.



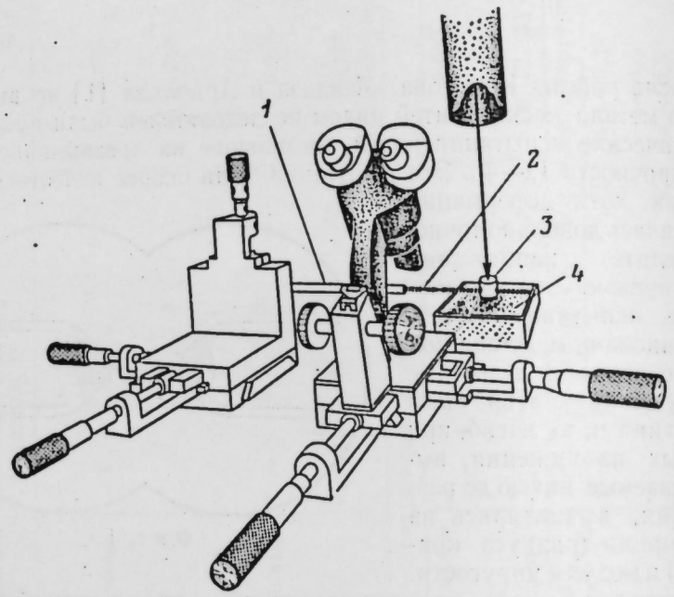
Фиг. 1.

Теоретически, когда упругая деформация становится большой, можно ожидать отклонений от линейного закона Гука. Отсюда метод вычисления напряжений, основанный на законе Гука, в данном случае не может быть точным и поэтому требуется проведение испытаний на растяжение.

Трудности в обращении с нитями диаметром порядка 1 *мк* или меньше были преодолены путем закрепления концов нити в бусинках из дифенилкарбазида на петлях из проволоки диаметром 0,038 *мм*. При пропускании через петлю тока небольшое количество дифенилкарбазида расплавляется (точка плавления 173°), в результате чего вокруг проволоки образуется очень маленькая бусинка. Испытуемая нить подводится к этой бусинке и вводится в нее, когда она еще расплавлена. Вид нити в процессе растяжения схематически приведен на фиг. 1, а общая схема установки показана на фиг. 2. Необходимые усилия должны быть порядка сотых долей грамма; такие усилия удобно получать путем смещения

[1]) Eisner R. L., *Acta Metall.*, 3, № 4. 414—415 (1955).

из равновесного положения длинного, легкого маятника с помощью микроманипулятора. Нить сначала соединяется с бусинкой, смонтированной на микроманипуляторе, и затем ее другой конец соединяется с такой же бусинкой на грузе маятника. Груз маятника снабжен ребрами, которые погружаются в токопроводящую тормозящую жидкость (насыщенная солью вода, вязкость которой



Фиг. 2.
1 — плечо микроманипулятора; *2* — нить; *3* —груз маятника; *4* —тормозящая жидкость.

повышена путем введения целлюлозного клея). Эта система замыкает электрическую цепь для расплавления дефинилкарбазида, а также обеспечивает гашение неустановившихся перемещений и колебаний. Груз маятника при погружении в жидкость весит 33 *г*, а длина маятника равна 330 *см*, что дает на нити растягивающее усилие, равное 0,01 *г* на 1 *мм* перемещения груза. Неточность в измерении силы составляет менее 0,5% для перемещений, больших 4 *мм* (такие перемещения имели место для большинства испытанных нитей).

После разрыва нити разорванные части монтируются для электронно-микроскопического определения их диаметров. Диаметр нити в любом месте можно легко определить с точностью более 0,5%, однако он слегка изменяется вдоль длины нити и нет полной уверенности, что измеренный диаметр является наименьшим.

Разрушающее напряжение определяется, таким образом, с точностью около 2%, а если при измерении диаметра и были допущены ошибки, то истинное разрушающее напряжение будет все же больше вычисленного значения. Несколько нитей длиной более 1 *мм* были испытаны второй раз путем повторного присоединения к петлям более длинной части нити, оставшейся после разрушения. Разрушающее напряжение во второй раз было обычно несколько большим, чем в первый, хотя в одном случае оно было очень близко к тому же значению. Это обычно было результатом неравномерности поперечного сечения вдоль длины нити, причем нить разрушалась по более тонкому сечению. Если маятник чрезмерно вибрирует в процессе нагружения (как это иногда бывает, если нить находится не на одной линии с центром тяжести груза), то нить будет довольно резко изгибаться у бусинок и разрушаться в этом месте при несколько меньших напряжениях, чем те, которые необходимы для разрушения нити вблизи ее центра.

Максимальное разрушающее напряжение, найденное до сих пор для кремния, равно 390 *кг/мм*^{2}, что составляет 2,03% от модуля Юнга для направления ⟨111⟩ [5], равного 19,22·10^3 *кг/мм*^{2} [1]) [6]. Этот результат базируется на допущении круглого поперечного сечения. Если нити не имеют почти круглого сечения, то по длине нити можно ожидать намного больших колебаний кажущегося диаметра. Во всяком случае поперечное сечение будет, несомненно, меньше, чем сечение, вычисленное при допущении круглой формы нити; вычисленное разрушающее напряжение будет все же ниже действительного.

Шейки на образцах после разрыва никогда не наблюдалось. Хотя до сих пор не было проведено точных измерений деформации при растяжении (из-за сравнительно коротких длин нитей, испытанных до настоящего времени), можно было легко установить, что максимальные удлинения не превышали 3%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Compton K. G., Mendizza A., Arnold S. M., *Corrosion*, 7, 327 (1951).
2. Herring C., Galt J. K., *Phys. Rev.*, 85, 1060 (1952).
3. Piper W. W., Roth W. L., *Phys. Rev.*, 92, 503 (1953).
4. Sears G. W., Gatti A., Fullman R. L., *Acta Met.*, 2, 727 (1954).
5. Johnson E. R., Amick J. A., *J. Appl. Phys.*, 25, 1204 (1954).
6. McSkimin H. J., Bond W. L., Buchler E., Teal G. K., *Phys. Rev.*, 83, 1080 (1951).

[1]) Значение модуля Юнга, приведенное для кремния в A.S.M. Metals Handbook (1948), неверно и должно быть равно скорее 16 1·10^3, чем 11,2·10^3 *кг/мм*^{2}. Приведенное в данной статье значение было взято из работы [6].

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ МЕЖДУ 2 И 300°К [1])

Каррузерс, Гебалл, Розенберг, Циман

Теплопроводность монокристаллов чистого германия *n*-типа и германия *p*-типа, содержащего от 10^{14} до 10^{19} примесных атомов III группы, была измерена от 2 до 90° К. В некоторых случаях область исследования была расширена до комнатной температуры. В то время как низкотемпературная теплопроводность чистых образцов соответствует теплопроводности, ожидаемой для диэлектрического кристалла, введение даже небольших количеств примесей III группы весьма значительно уменьшает теплопроводность и изменяет ее температурную зависимость. Предполагается, что добавочное теплосопротивление обусловлено рассеянием колебаний решетки на электронах или дырках с энергиями, равными примесным уровням энергии.

Теория такого рассеяния была разработана Циманом; показано, что экспериментальные результаты находятся в хорошем соответствии с этой теорией. Чистый монокристалл кремния *n*-типа и легированный золотом кристалл кремния *p*-типа обнаруживают поведение, аналогичное поведению германия. Удельная теплопроводность германия и кремния при комнатной температуре составляет 0,64 и 1,45 *вт/см·град* соответственно.

Введение

Монокристаллы германия и кремния, которые стали доступны за последние несколько лет, представляют интересные системы для изучения теплопроводности. Стало возможным работать с равномерным, ориентированным, хорошо очищенным материалом, в который искусственно можно ввести контролируемые количества различных примесей. В этой работе сообщаются результаты измерений удельной теплопроводности *к* хорошо очищенных кристаллов германия и кремния, в которые были введены различные количества примесных атомов. Содержание примесей варьировало в пределах, которые соответствовали концентрациям носителей при комнатной температуре в интервале 10^{14}—10^{19} $см^{-3}$. Измерения для большинства образцов были проведены от 2 до 90° К, хотя для некоторых образцов отсчеты были взяты вплоть до комнатной температуры. Были также проведены измерения на двух монокристаллах кремния.

[1]) Carruthers J. A., Geballe T. H., Rosenberg H. M., Ziman J. M., *Proc. Roy. Soc.*, Ser. A, 238, № 1215, 502—519 (1957). Статья переведена с сокращениями.

Экспериментальный метод

Удельная теплопроводность измерялась стандартным методом. Одним концом образцы были связаны с теплоотводящей системой, а к другому концу был прикреплен небольшой электрический нагреватель. Две термопары присоединялись в точках, лежащих вдоль образца на расстоянии в несколько сантиметров друг от друга, для измерения температурного градиента. В лаборатории в Мюррей-Хилле была использована медно-константановая термопара; схема аппаратуры дается Гебаллом и Хуллом [1]. В Оксфорде применялись гелиевые газовые термометры. Общая методика эксперимента для низкотемпературных измерений детально описана Розенбергом [2]. Эксперименты в Мюррей-Хилле проводились в области температур 20—300° К, а в Оксфорде 2—90° К [1]). Результаты в перекрывающейся области температур согласуются в пределах нескольких процентов.

Образцы

Было исследовано восемь образцов германия. Два из них, образец № 2 и образец № 5, были изготовлены из очень чистого материала *n*-типа проводимости. Остальные имели присадки элементов III группы и обладали проводимостью *p*-типа. Образцы имели почти квадратное поперечное сечение со стороной 2,5 *мм* и длину около 5 *см*. Они были вырезаны из кристаллов алмазной пилой. Длинная ось образцов была параллельна направлению роста кристалла; образцы были обработаны пескоструйной машиной с применением карборундового порошка 180 меш. В таблице для исследованных образцов приводятся размеры, кристаллографическая ориентировка, удельное сопротивление при комнатной температуре и концентрация примесных атомов (если они имеются), определенная из эффекта Холла. В таблице приводятся также характеристики двух образцов кристаллов кремния.

Кремний

Хотя это исследование приведено главным образом для германия, было интересно также проверить поведение кремния. Поэтому были проведены измерения на двух монокристаллах кремния. Образец кремния № 2 был изготовлен из материала очень высокой чистоты, а образец кремния № 3 был вытянут из расплава, содержащего 0,02 атомн. % золота. Легирование привело к *p*-типу проводимости при комнатной температуре. Результаты показаны на фигуре. Как и в случае германия, образец кремния № 3, обладающий проводимостью *p*-типа, имеет более низкую теплопровод-

[1]) В работе принимали участие две группы исследователей.—*Прим. ред.*

Свойства исследованных кристаллов[1])

Образец	Тип	Ось образца	Удельное сопротивление при комнатной температуре, *ом·см*	Число носителей на 1 *см*³ при комнатной температуре	Размеры поперечного сечения, *мм*	Вырезан из кристалла №	Добавленная примесь
Германий							
№ 2	*n*	100	36—42	10^{13}	2,53×2,68[2])	(159 AN)[2])	Нет
№ 3	*p*	111	34—40	10^{14}	2,56×2,65[2])	(243 AP)[2])	Индий
№ 4	*p*	111	20—22	$1{,}9\cdot10^{14}$[4])	2,65×2,66[2])	(239 AP)[2])	»
№ 5	*n*	100	40—42	10^{13}[3])	2,19×2,10	(Ge VIII 383 *n*)	Нет
№ 7	*p*	111	0,18—0,20	$2{,}3\cdot10^{16}$[5])	$2{,}70_5$×$2{,}69_5$[2])	(254 A)[2]),	Индий
№ 10	*p*	111	2,5—3,0	10^{15}	$2{,}56$×$2{,}60_5$[2])	(272 A)[2])	»
№ 11	*p*	100	0,006—0,012	$2\cdot10^{18}$	2,13×1,86	(VIII 947)	Галлий
№ 12	*p*	100	0,0018—0,0035	10^{19}	2,06×1,95	(VIII 949)	»
Кремний							
№ 2	*n*	100	15—25	$5\cdot10^{14}$[4])	2,15×1,98	(Si V 471 *n*)	Нет
№ 3	*p*	100	18—26	10^{15}	2,36×2,21	(Si IV 227 *p*)	Золото

[1]) Образцы вырезаны параллельно направлению роста кристаллов. Удельное сопротивление определено путем зондирования вдоль длины кристалла через 0,25 *см*. Приведенные значения являются экстремальными, т. е. более высокое значение относится к затравочному (чистому) концу образца, а более низкое значение относится к менее чистому концу образца. Термометры контактировались с образцом между точками, отвечающими этим экстремальным значениям.

[2]) Образцы получены методом зонной плавки; остальные были вытянуты из расплава.

[3]) Эти значения определены из измерений эффекта Холла. Остальные значения вычислены из результатов измерения удельного сопротивления, с использованием значения подвижности для тех же образцов.

ность, чем образец кремния № 2. При температурах, соответствующих жидкому гелию, теплопроводность легированного образца кремния примерно в три раза меньше теплопроводности нелегированного образца. Видно также, что поведение образца кремния № 2 аналогично германию выше максимума, где не обнаруживается экспоненциальной зависимости. Однако при наиболее

Удельная теплопроводность двух монокристаллов кремния в логарифмическом масштабе.

Образец № 2 — нелегированный кремний *n*-типа; образец № 3 — кремний *p*-типа, легированный золотом.

низких температурах κ в значительно большей степени пропорционально T^3. Кремний имеет значительно большую характеристическую температуру θ (около 660° К), чем германий, но не ясно, каким образом это обстоятельство следует использовать для объяснения экспериментальных данных. Для образца кремния № 2 κ пропорционально $T^{2,8}$ в интервале 1,9—4° К. Для образца кремния № 3 температурная зависимость имеет вид $T^{2,9}$ в интервале 2—4° К. Это небольшое увеличение показателя степени T лишь несколько превышает ошибку эксперимента. Хотя это увеличение не так велико, как для германия *p*-типа, оно происходит в том же направлении.

Если вычислить длину свободного пробега фононов, используя для скорости звука данные Мак-Скимина [3] и беря член T^3,

определяющий удельную теплоемкость из измерений Пирлмана и Кисома [4], то оказывается, что для образца кремния № 2 при 2° К длина свободного пробега l примерно в два раза больше размеров образца. Поэтому, очевидно, должно иметь место заметное зеркальное отражение, если даже образец обрабатывался пескоструйной машиной с применением карборундового порошка 180 меш и затем перед гальваническим нанесением никелевых контактов нагревался в растворе едкого натра. Зеркальное отражение наблюдалось также для полированного алмаза [5].

Удельная теплопроводность кремния при 300° К составляет 1,45 *вт/см·град* с вычисленной поправкой на излучение, равной 2%. Опубликованное в литературе значение составляет 0,84 *вт/см·град* (для сравнения см., например, [6]). Различие, по-видимому, обусловлено небольшой чистотой исследованных ранее кристаллов. Хулл и Гебалл [7] показали, что удельная теплопроводность кремния, содержащего $5 \cdot 10^{-2}$ атомн. % мышьяка, снижается до 0,90 *вт/см·град* (пренебрегая излучением).

Заключение

Настоящие эксперименты показывают, что теплопроводность чистого германия *n*-типа очень близка к той теплопроводности, которую можно ожидать для диэлектрического монокристалла, состоящего из изотопной смеси. Введение небольшого количества примесей III группы приводит к дополнительному термическому сопротивлению. Предполагается, что это сопротивление может быть вызвано рассеянием фононов электронами или дырками на примесных уровнях. Сравнение результатов эксперимента с теорией идеализированной модели такого процесса показывает вполне приемлемое их соответствие, что довольно трудно связать с их электрическими свойствами. Предварительные эксперименты, проведенные на двух монокристаллах кремния, указывают, по-видимому, на сходное поведение кремния и германия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Geballe T. H., Hull G. W., *Phys. Rev.*, 94, 1134 (1954).
2. Rosenberg H. M., *Phil. Trans.*, A, 247, 441 (1955).
3. McSkimin H. J., *J. Appl. Phys.*, 24, 988 (1953).
4. Pearlman N., Keesom P. H., *Phys. Rev.*, 88, 398 (1952).
5. Berman R., *Advanc. Phys.*, 2, 103 (1953).
6. International critical tables, v. 5, p. 231, McGraw-Hill Co., 1929.
7. Hull G. N., Geballe T. H., *Phys. Rev.*, 96, 846 (1954).

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ [1]

Вальдес

Для изготовления транзисторов со строго определенными рабочими характеристиками нужно точно знать ряд свойств полупроводникового материала. Наиболее существенными свойствами кристаллов германия и кремния являются удельное сопротивление и время жизни; эти свойства измеряются с помощью аппаратуры, пригодной как для экспериментальной работы, так и для применения в промышленности.

В течение последних месяцев читатели данного журнала [2] имели возможность ознакомиться с несколькими различными типами транзисторов и с методами получения материалов для их изготовления [1]. Теперь вполне уместно поставить вопросы о том, как инженеры-конструкторы выбирают и точно определяют те кристаллы, которые дадут хорошие транзисторы, а также как физики-исследователи узнают, что данный кристалл имеет свойства, необходимые для проведения данного эксперимента.

Ответы на оба вопроса требуют знания по крайней мере двух свойств монокристаллических полупроводниковых материалов — удельного электросопротивления и времени жизни. (Определение выражения «время жизни» будет дано позднее, но следует отметить, что оно употребляется здесь не в обычном его смысле.) Эти свойства в большой степени определяют такие характеристики полупроводников, как их способность выпрямлять или усиливать сигналы. Действительно, для данной конструкции транзистора его характеристики обычно можно предсказать, если известно удельное сопротивление и время жизни по всему объему полупроводникового элемента. Наоборот, путем правильного выбора конструкции и материалов, имеющих соответствующее удельное сопротивление и время жизни, конструктор может создать транзистор с нужными характеристиками.

Как удельное сопротивление, так и время жизни могут быть измерены с помощью прямых методов; эти методы и будут главным предметом обсуждения настоящей статьи. Полезно, однако, начать с краткого рассмотрения этих двух понятий в свете их применения

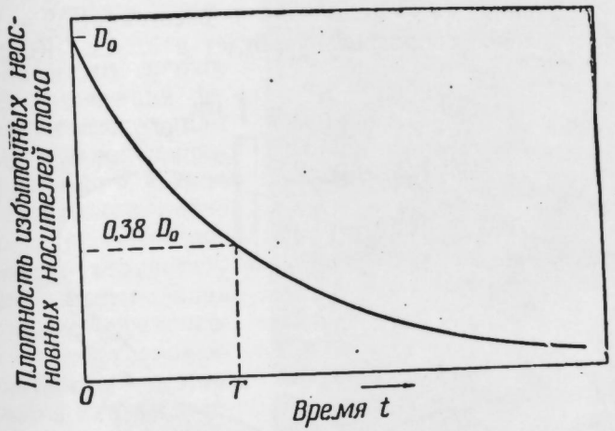
[1] Valdes L. B., *Bell Lab. Rec.*, 33, № 8, 308—312 (1955).
[2] Имеется в виду журнал *Bell Lab. Rec.* — *Прим. ред.*

к электронике транзисторов. Удельное сопротивление является физическим свойством, которое может быть измерено практически для всех видов материалов, включая изоляторы, полупроводники и металлы. Известно, что электрическое сопротивление R образцов произвольной формы из данного материала увеличивается с их длиной L и уменьшается с увеличением площади поперечного сечения A. Поэтому сопротивление пропорционально L/A; коэффициент пропорциональности в формуле $R = \rho L/A$ и есть удельное электросопротивление ρ. Если значения сопротивления выражены в омах, то единицей удельного сопротивления будет *ом·см*.

В противоположность удельному сопротивлению время жизни является свойством, характерным для полупроводников, и, чтобы понять его значение, мы должны рассмотреть основные понятия теории прохождения тока в полупроводниковом материале. Ток переносится как электронами, так и «дырками» («дырка» — вакантное место, которое остается после того, как валентные электроны покинут свои нормальные положения). Число этих «носителей тока» в данном полупроводнике определяется несколькими факторами. Легирование кристалла соответствующей примесью приводит к сильному изменению его электрических свойств. Например в кристалле, легированном примесью n-типа, увеличивается число электронов и уменьшается число дырок. Колебания атомов даже при комнатной температуре дополнительно создают равные количества электронов и дырок, способных переносить ток. Одновременно с этим процессом термической ионизации с такой же скоростью идет процесс рекомбинации или нейтрализации дырок и электронов. Следовательно, за счет этих процессов термической ионизации и рекомбинации дырки и электроны постоянно образуются и нейтрализуются, но для данного объема полупроводника в состоянии равновесия число дырок, умноженное на число электронов, есть постоянная величина. Например, для 1 $см^3$ германия при комнатной температуре эта константа имеет численное значение около $6 \cdot 10^{26}$.

Время жизни можно теперь определить как время, требуемое для устранения в кристалле нарушения равновесия дырка—электрон. Мы можем нарушить это равновесие в кристалле несколькими способами; один из способов состоит в освещении поверхности образца. В рассматриваемом нами кристалле n-типа этот свет образует избыточные дырки и электроны. Если мы погасим свет, то избыточные дырки будут рекомбинировать с электронами, чтобы восстановить первоначальное равновесие. Упрощенно время жизни есть просто время, необходимое для рекомбинации лишних дырок с электронами после удаления источника нарушения. Этот процесс описывается экспоненциальным уравнением, включающим член e, где t — время, прошедшее после удаления источника света.

а τ_p — время жизни. Это уравнение изображено графически на фиг. 1, где первоначальная плотность неосновных носителей тока D_0, соответствующая моменту удаления источника нарушения, экспоненциально убывает со временем. Кривая имеет такой характер, что время жизни численно определяется как точка, в которой плотность падает до 38% ее первоначального значения. Кристалл



Фиг. 1. Характер уменьшения плотности избыточных электронов или дырок в полупроводниковом кристалле.

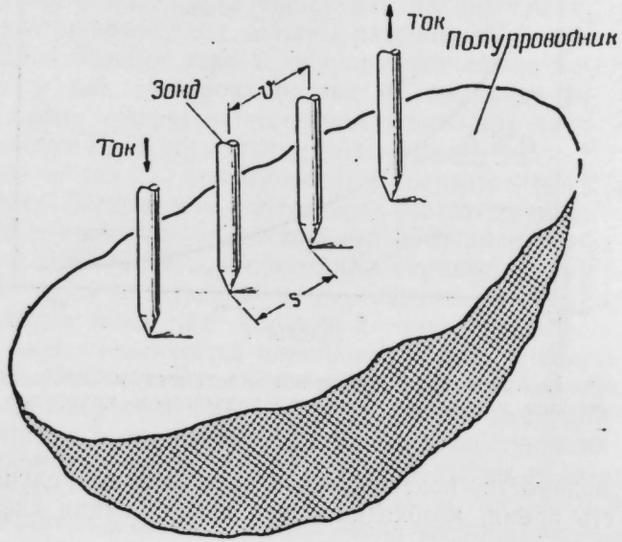
p-типа проводимости, конечно, аналогичен, но в этом случае время жизни τ_n есть время, необходимое для рекомбинации избыточных электронов с дырками.

Возвращаясь теперь к технике измерения, следует отметить, что стандартные методы определения удельного сопротивления, применяемые для металлов, не могут быть использованы для определения сопротивления полупроводников довольно высокой чистоты. Если металлические вводы от измерительного прибора соединить с полупроводником обычным способом, то трудно получить контакты низкого сопротивления. Измеряемое сопротивление будет тогда включать в себя не только электросопротивление полупроводника, но также и сопротивления контактов Для германия это затруднение можно устранить с помощью приспособления, показанного на фиг. 2. Четыре зонда, расположенные на одинаковом расстоянии друг от друга, приводятся в контакт с плоской поверхностью материала, и через внешнюю пару зондов пропускается ток. С помощью вольтметра высокого сопротивления измеряется падение напряжений между внутренней парой зондов, и так как

сила тока в этой внутренней цепи ничтожно мала, то проблема контактного сопротивления отпадает. Эта геометрическая схема приспособления может быть проанализирована аналитически; пока зонды находятся далеко от краев кристалла, удельное сопротивление ρ определяется простым уравнением:

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi S.$$

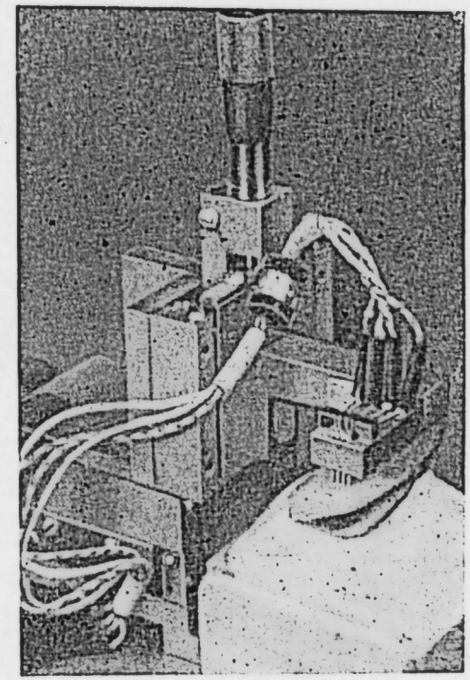
Если V — в вольтах; I — в амперах и расстояние S — в сантиметрах, то удельное сопротивление будет в *ом·см*. Коэффициент



Ф и г. 2. Схема расположения зондов при измерении удельного сопротивления. Потенциал измеряется на расстоянии S между внутренней парой зондов.

2π в этом выражении появляется из-за тенденции тока, стекающего с зонда, распространяться по полусфере.

Так как этот метод стал практически стандартным для германия, то имеет смысл перечислить некоторые из его многочисленных преимуществ. Главное состоит в том, что не требуется образец определенных размеров, так что можно измерять удельное сопротивление того же образца, который будет позднее использован для другой цели. Измерения на предварительно подготовленном образце могут быть проведены менее чем за 1 мин.; единственная необходимая подготовка состоит в механической шлифовке до получения плоской и достаточно ровной (но не полированной) поверхности образца. Таким образом, в производственных условиях можно разрезать кристалл пополам или отшлифовать одну его сторону и, перемещая зонды вдоль кристалла, выбрать именно те области, которые имеют удельное сопротивление, необходимое для изготовления данного типа транзистора. Это осуществляется установкой зондов на микроманипуляторе, перемещение которого контролируется микровинтами (фиг. 3).



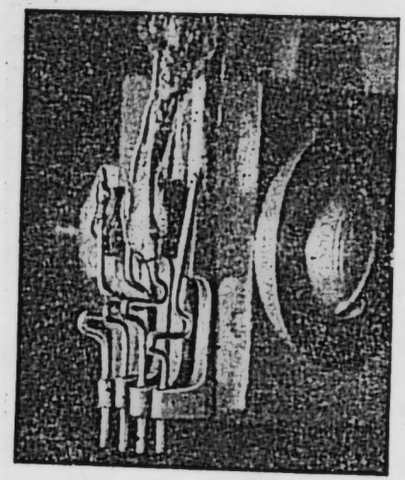
Ф и г. 3. Установка зондов на микроманипуляторе.

Имеется много других вариантов применения четырехзондового метода для измерения удельного сопротивления германия. Можно вывести математические выражения, позволяющие обрабатывать результаты измерения вблизи края кристалла. Удельное сопротивление тонких германиевых пластинок, которые используются при изготовлении транзисторов, может быть определено из результатов измерения с помощью соответствующих уравнений. Сконструированы уже специальные зонды, которые позволяют определять удельное сопротивление в очень небольших образцах, например в кубе с ребром 1,2 *мм*. На фиг. 4 показано приспособление с такими миниатюрными зондами. В этом приспособлении расстояние между остриями зондов составляет 0,25 *мм*.

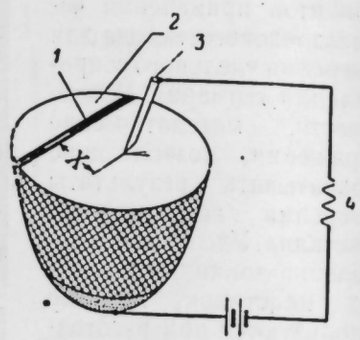
Техника измерения удельного сопротивления кремния несколько отлична, поскольку трудно получить нужный тип контакта между кристаллом кремния и внешней парой зондов. Поэтому концы кристалла кремния делают плоскими, и ток проходит через массу полупроводника. Для определения значений напряжения и силы тока, необходимых для вычисления удельного сопротивления, используется затем лишь одна пара зондов.

Как указывалось ранее, измерение времени жизни теоретически является задачей определения длительности некоторого процесса. На практике, однако, для кристаллов германия проще измерять

расстояние, а время вычислять аналитически из соответствующего уравнения. Для пояснения метода расчета мы должны ввести понятие длины диффузии. Это — среднее расстояние, которое проходит избыточный неосновной носитель тока (полученный нарушением равновесия электрон — дырка), прежде чем он нейтрализуется противоположно заряженным носителем. Так как время, необходимое для диффузии носителя на это расстояние, известно, то время жизни легко вычислить, если можно измерить длину диффузии.



Фиг. 4. Специальные миниатюрные зонды с расстоянием между остриями 0,25 *мм*.



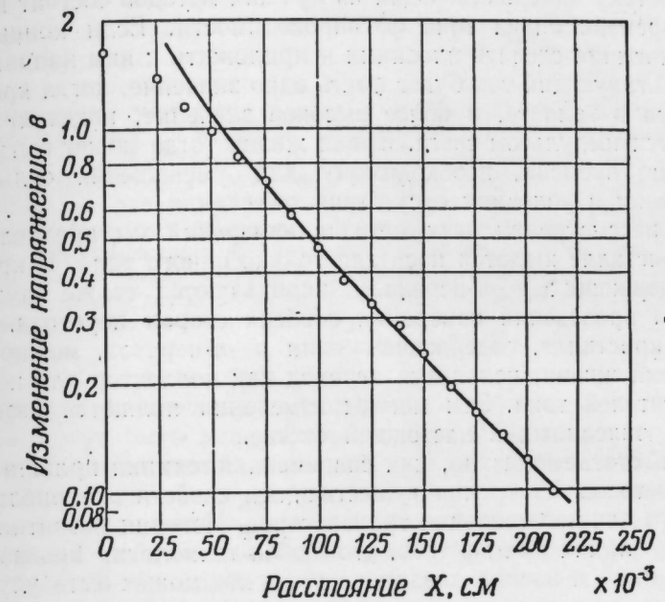
Фиг. 5. Электрическая схема устройства, применяемого для измерения времени жизни.

1 — освещенная область; *2* — полупроводник; *3* — коллектор; *4* — сопротивление для снятия напряжения.

Для германиевых кристаллов время жизни неосновных носителей тока обычно измеряется по методу Хайнеса — Мортона. Область с высокой концентрацией избыточных носителей тока создается освещением небольшой части кристалла лучом модулированного (или прерывающегося) света. Избыточные неосновные носители тока диффундируют из этой области, и уменьшение их концентрации измеряется на различных расстояниях.

Как показано на фиг. 5, измерения проводятся на плоской поверхности кристалла, которая в этом случае обрабатывается сильным химическим травителем. После травления получается очень ровная поверхность, которая позволяет свести к минимуму рекомбинацию дырок и электронов на поверхности. С помощью коллектора, идентичного по принципу действия типу, применяемому в транзисторах с точечным контактом, измеряется сила тока, которая линейно связана с плотностью неосновных носителей тока в материале как раз под точечным контактом. Эта

плотность неосновных носителей тока зависит от интенсивности освещения и от расстояния X (см. фиг. 5) между освещенной областью, где возникают неосновные носители тока, и точечным контактом, где они переходят в коллектор. При увеличении этого расстояния носители тока должны диффундировать на бо́льшие



Фиг. 6. Теоретическая кривая уменьшения концентрации неосновных носителей тока с увеличением расстояния от освещенной области (время жизни 200 *мксек*).

○ — экспериментальные точки.

расстояния до коллектора, и бо́льшая их часть исчезнет по пути за счет рекомбинации. Время жизни определяется скоростью, с которой плотность неосновных носителей тока уменьшается по мере удаления острия коллектора от освещенной области. Измерение упрощается при прерывании света с малой частотой и записи кривой напряжения.

На фиг. 6 приведено типичное расположение экспериментальных точек. Теоретическая кривая несколько отклоняется от чисто экспоненциальной кривой, ожидаемой для простого линейного случая, но можно вычислить математические кривые для различных длин диффузии, соответствующих схеме приспособления, приведенной на фиг. 4, и подогнать эти кривые к экспериментальным данным. Время жизни вычисляется затем из известной длины диффузии. Этот метод имеет в основном те же самые преимущества,

что и метод, применяемый для измерения удельного сопротивления. Измерения можно проводить на больших частях кристалла, не вырезая образцы определенных размеров. Аппаратура проста, надежна и удобна в работе.

Как и в случае измерения удельного сопротивления, при определении времени жизни в кремнии необходимо применять несколько иную технику измерения. Один из лучших методов состоит в измерении времени спада тока фотопроводимости. Если концы кристалла кремния сделать плоскими и приложить к ним напряжение, то результирующий ток будет иметь одно значение, когда кристалл находится в темноте, и более высокое значение, когда кристалл освещается импульсом света. Время жизни тогда может быть определено по времени, необходимому для уменьшения силы тока до значения в условиях отсутствия освещения.

При рассмотрении этих методов измерения мы предполагали, что в кристалле имеются носители только одного типа. В кристаллах, содержащих p—n-переходы, используются те же самые методы для проведения измерений с обеих сторон перехода. Более того, в кристалле, содержащем один p—n-переход, можно измерить время жизни, используя переход как коллектор для неосновных носителей тока. Эти методы измерения являются развитием методов, описанных в настоящей статье.

В этой статье показано, как современная техника пришла к созданию методов измерения существенных свойств материала, применяемого для изготовления транзисторов. История развития транзистора — яркий пример того, что любая технология производства качественного и воспроизводимого продукта может быть улучшена только путем развития методов измерения и контроля свойств исходных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bell Lab. Rec.*, № 6, 201, 203 (1954).
2. *Bell Lab. Rec.*, № 8, 285 (1954).
3. *Bell Lab. Rec.*, № 2, 41 (1955).
4. *Bell Lab. Rec.*, № 4, 121 (1955).
5. *Bell Lab. Rec.*, № 5, 167 (1955).
6. *Bell Lab. Rec.*, № 6, 201 (1955).

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ [1])

Кример

Описывается усовершенствованный четырехзондовый метод, в котором применяются зонды из проволок, содержащих примеси донорного или акцепторного типа для кремния n- или p-типа проводимости соответственно. Путем разрядки конденсатора между зондами получаются стабильные контакты низкого сопротивления, в результате чего через образец может проходить стабильный ток и становится возможным измерение потенциала стандартным потенциометром. Сравниваются результаты измерения удельного сопротивления обычным методом и четырехзондовым методом; измерения по последнему методу дают точность около ±7% для удельных сопротивлений до нескольких сот *ом·см*.

Стандартные измерения удельного сопротивления германиевых слитков могут быть успешно выполнены с помощью усовершенствованного четырехзондового метода Веннера (см. [1]); в работе [2] описываются преимущества и недостатки этого метода, так что нет необходимости подробно останавливаться на этом вопросе в настоящей работе. Четырехзондовый метод неприменим непосредственно к кремниевым слиткам, за исключением удельных сопротивлений менее 5 *ом·см*, из-за нестабильных контактных сопротивлений зондов, приводящих к флуктуациям тока в образцах. Более того, очень высокие значения контактного сопротивления затрудняют создание простого оборудования для устранения этих эффектов и часто приходится обращаться к обычному потенциометрическому зондовому методу [3], несмотря на то, что в этом случае необходимы образцы специальной формы и нежелательны паяные или гальванические токовые вводы. В настоящей работе описывается способ уменьшения контактных сопротивлений при четырехзондовом методе, который позволяет подводить через токовые зонды стабильный ток.

В первоначальных экспериментах применялся обычный метод измерения удельного сопротивления, а именно прямоугольные образцы кремния снабжались гальваническими токовыми контактами, и с помощью зондов определялось падение напряжения при прохождении через образец известного тока. Затем в этих образцах известного удельного сопротивления было измерено сопротивление

[1]) Creamer R. H., *Brit. J. Appl. Phys.*, 7, № 4, 149—150 (1956).

с применением двух зондов в качестве токовых вводов и исследовано влияние на контактные сопротивления: 1) давления на зонды; 2) электрического формования зондов; 3) материала зондов; 4) обработки поверхности кремния.

Увеличение давления на зонды понижало контактное сопротивление, но эффект был недостаточен для того, чтобы можно было использовать проволочные зонды (диаметром приблизительно 0,3 *мм*) для изготовления удовлетворительных токовых вводов. Было обнаружено, однако, что разрядка конденсатора между зондами, изготовленными из проволок, содержащих примеси донорного или акцепторного типа (для *n*- или *p*-типа кремния соответственно), дает стабильные контакты низкого сопротивления, в результате чего через образец может проходить стабильный ток. Этот эффект можно объяснить вплавлением или диффузией примеси, содержащейся в зонде, в область, непосредственно примыкающую к зондовому контакту, и образованием под зондом области кремния низкого удельного сопротивления, дающего пониженное контактное сопротивление, т. е. пониженный выпрямляющий эффект.

Чтобы свести к минимуму введение неосновных носителей, было найдено целесообразным подвергать поверхность кремния легкой пескоструйной обработке, так как известно, что такая обработка приводит к высокой скорости поверхностной рекомбинации.

Результаты этих экспериментов были практически использованы в четырехзондовой аппаратуре, в которой можно легко выполнить электроформовку между любой парой зондов, а затем измерить кажущееся сопротивление R_c при фиксированном напряжении порядка 10 *в*. Применялись зонды с расстоянием между ними приблизительно 0,10 *см*; зонды изготавливались из проволок диаметром 0,03 *см* из фосфористой бронзы и дуралюмина для кремния *n*- и *p*-типа соответственно. Для получения точечных контактов концы проволок электролитически травились. В общем последующий электроформующий разряд понижал R_c для любой пары контактов до значения, меньшего 50 *ком*. Было найдено, что при этом значении R_c между токовыми зондами проходит стабильный ток и, следовательно, разность потенциалов между зондами, снимающими напряжение, можно уже измерить с помощью стандартного лабораторного потенциометра.

Результаты измерений удельного сопротивления модифицированным четырехзондовым методом были сопоставлены с результатами, полученными обычным методом на тех же самых образцах. Типичные значения удельных сопротивлений, полученных этими двумя методами, приводятся в таблице.

Из таблицы видно, что измерение четырехзондовым методом удельных сопротивлений порядка нескольких сот *ом·см* дает на-

Результаты измерений удельного сопротивления обычным и четырехзондовым методом

Обычный метод			Четырехзондовый метод		
№ образца	измеренное удельное сопротивление, *ом·см*	стандартная ошибка	обработка зонда	измеренное удельное сопротивление, *ом·см*	обычная ошибка
1 (*n*-тип)	2,88	0,02	Без формовки Электроформовка	2,86 2,84	0,09 0,03
2 (*p*-тип)	8,00	0,08	Без формовки Электроформовка	7,80 8,00	0,56 0,11
3 (*n*-тип)	26,80	0,16	Без формовки Электроформовка	1) 26,00	1) 0,37
4 (*n*-тип)	150,0	3,5	Без формовки Электроформовка	1) 157	1) 4
5а (*n*-тип)[2]	229	8	Без формовки Электроформовка	1) 222	1) 25
5б (*n*-тип)[2]	1627	87	Без формовки Электроформовка	1) 1650	1) 225

1) Флуктуации тока в образце.
2) Образцы имеют неравномерное сопротивление по длине.

дежные результаты с точностью примерно ± 7%. Можно также измерять удельные сопротивления до нескольких тысяч *ом·см*, хотя при этих высоких значениях точность измерения уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruckshaw J. M., *Proc. Geog. Assos.*, 59, 113 (1948).
2. Valdes L. B., *Proc. Inst. Radio Engrs.*, 42, 420 (1954).
3. Valdes L. B., *Bell Lab. Rec.*, 23, 308 (1955). См. предыдущую статью настоящего сборника.

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В КРЕМНИИ *n*-ТИПА [1])

Артур, Бардсли, Гибсон, Хогарт

В последние годы было разработано несколько методов измерения времени жизни неосновных носителей тока в полупроводниках. Для германия все эти методы дают воспроизводимые результаты. При изучении другого полупроводника — кремния — в результатах, полученных различными методами, обнаруживается довольно большое расхождение. В работе описываются эти расхождения и обсуждаются их причины. Делается вывод, что некритическое применение хорошо разработанной техники измерения для германия к любому другому полупроводнику может привести к ошибочным заключениям.

Введение

Одной из важных характеристик любого образца из полупроводника является время жизни неосновных носителей тока, введенных в материал. Во всех лабораториях стало обычной практикой проводить грубый контроль времени жизни носителей тока во всех получаемых кристаллах. Помимо фундаментальных сведений, получаемых при измерении времени жизни, конструирование приборов (например, транзисторов) также невозможно без некоторых данных о времени жизни.

К настоящему времени были разработаны различные методы измерения времени жизни носителей тока, с успехом применяемые для кристаллов германия. Ниже рассматриваются наиболее важные из этих методов.

1. МЕТОД ДРЕЙФОВОЙ ПОДВИЖНОСТИ

Этот метод впервые разработан Хайнесом и Шокли [4]. В этом методе импульс неосновных носителей тока вводится в нить или тонкий стержень исследуемого материала, причем носители перемещаются вдоль нити за счет приложенного внешнего поля и собираются на острие коллектора, расположенного на некотором расстоянии от места введения импульса. Время дрейфа между эмиттером и коллектором может быть непосредственно измерено с помощью соответствующей аппаратуры, и отсюда может быть определена скорость уменьшения плотности носителей тока.

[1]) Arthur J. B., Bardsley W., Gibson A. F., Hogarth C. A., *Proc. Phys. Soc.*, Sec. B, 68, № 423, 121—129 (1955).

Это по существу является прямым методом определения времени жизни и подвижности, имеющих важное значение при работе приборов [13].

2. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА СПАДЕ ПРОВОДИМОСТИ

Неосновные носители могут быть созданы в нити путем освещения (фотопроводимость) или инъекции через выпрямляющий контакт. В том и другом случае проводимость образца увеличивается. Уменьшение проводимости после прекращения возбуждения является экспоненциальным, если первоначальное нарушение было мало. Поскольку уменьшение плотности носителей тока наблюдается непосредственно, то в этом методе воспроизводятся условия, весьма близкие к тем, которые заложены в определении времени жизни носителей тока. Поэтому он широко применяется для исследовательских целей (см., например, работы Навона, Брэйя и Фана [12], Мосса [10], Мэни [9]). Однако, как будет показано ниже, если имеет место какой-либо захват носителей, то в интерпретации результатов, полученных этим методом, следует соблюдать осторожность.

3. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Если подвижность неосновных носителей тока в данном полупроводнике известна, то время жизни носителей тока можно легче получить из измерений длины, чем времени. К этой группе относятся метод эффективности острия эмиттера (Шокли, Пирсон и Хайнес [14], Хогарт [6]) и метод движущегося светового пятна (Вальдес [15]). Последний метод представляет значительный технический интерес, так как он широко применяется для обычного исследования кристаллов. Этот метод имеет большое преимущество, так как не требуется вырезать образец какой-либо специальной формы или размера. Условия эксперимента для получения правильных результатов указаны Вальдесом [15].

Измерение времени жизни в кремнии

Когда в нашей лаборатории стали впервые изучать транзисторное действие кремниевых кристаллов, то пришли к выводу, что время жизни во всех имеющихся в нашем распоряжении образцах очень коротко. Применявшиеся образцы были или выращены в нашей лаборатории, или получены из других лабораторий. Несмотря на то, что эксперименты с транзисторами с точечным контактом, несомненно, указывали на очень короткое время жизни, метод движущегося светового пятна давал время жизни порядка 100 *мксек*. Известно, что аппаратура, применяемая в этом методе,

дает правильные результаты при работе с германиевыми кристаллами, имеющими время жизни в интервале 0,2—200 *мксек*. Отсюда следовало, что для кремния получается серьезное расхождение в значениях времени жизни, что необходимо было уточнить. В настоящем исследовании мы ограничились материалом *n*-типа, так как результаты для *p*-типа значительно более сложны. Будет показано, что все вышеописанные методы могут дать одинаковые результаты для кремния *n*-типа, если соблюдаются определенные дополнительные предосторожности. Принимая во внимание полученные результаты и учитывая существенное сходство между германием и кремнием, по-видимому, имеет смысл тщательно рассмотреть достоверность измерений времени жизни в новых полупроводниковых соединениях, на которые в настоящее время обращается большое внимание.

Для облегчения описания мы ограничимся результатами, полученными на образцах, вырезанных из одного кристалла кремния *n*-типа. Это позволит провести взаимное сопоставление различных исследованных методов. Тем не менее приведенные результаты являются типичными для многих исследованных кристаллов. Кроме того, выбранный кристалл имеет достаточно длинное время жизни, чтобы можно было провести измерение дрейфовой подвижности, и в то же время достаточно короткое, чтобы можно было убедительно показать неудачи, которые встречаются при применении метода движущегося светового пятна. Кристалл был получен из очищенного зонной плавкой кремния высокой чистоты фирмы «Джонсон, Маттей и К°». Удельное сопротивление кристалла около 30 *ом·см*.

Измерение дрейфовой подвижности

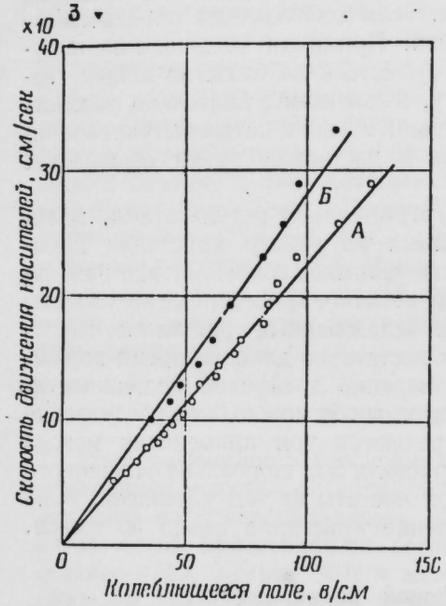
Дрейфовая подвижность введенных носителей тока была измерена в нитях кремния как *p*-, так и *n*-типа. Были использованы все обычные схемы измерения, т. е. импульсный эмиттер, колеблющееся поле постоянного тока; импульсный эмиттер, импульсное колеблющееся поле; эмиттер постоянного тока, импульсное колеблющееся поле. Наши результаты совпадают с данными Хайнеса и Вестфала [5].

Было найдено, что при исследовании нитей со сравнительно коротким временем жизни желательно, а часто необходимо электрически формовать коллекторный контакт, чтобы увеличить его эффективность. В еще не опубликованной работе Гранвилля и др. по кремниевым транзисторам с точечным контактом коллекторный ввод для кремния *n*-типа содержал значительное количество примеси *n*-типа. Эмиттерный контакт был изготовлен из дуралюмина.

Для определения значения времени жизни из опыта с движущимся световым пятном необходимо знать дрейфовую подвижность образца. Поэтому в настоящей работе мы рассматриваем

также некоторые характерные измерения дрейфовой подвижности дырок в кристалле кремния *n*-типа. Эти результаты даны на фиг. 1, на которой изображена зависимость скорости носителей тока от наложенного колеблющегося поля. В этом случае был использован метод импульсного поля и импульсного эмиттера.

На ранней стадии этих измерений было обнаружено, что форма выходной волны была не симметричная, а искаженная, характерная для наличия ловушек [8]. Эксперименты с германием при низких температурах требуют применения подсветки, которая снижает захват и увеличивает подвижность. Влияние подсветки с увеличением интенсивности стремится к постоянному значению, так что может быть получено очень небольшое увеличение подвижности, как видно из кривой *Б* на фиг. 1.



Ф и г. 1. Кривые зависимости подвижности носителей тока от наложенного колеблющегося поля.

А — кажущаяся подвижность образца в темноте 225 $см^2/в \cdot сек$; *Б* — кажущаяся подвижность освещенного образца 280 $см^2/в \cdot сек$.

Сходство с захватом в германии при низких температурах приводит к предположению, что захват, наблюдаемый в кремнии при комнатной температуре, обусловлен сходными причинами. Поэтому для проверки были проведены эксперименты, подобные описанным Лоуренсом [8], на основании которых можно сделать следующие выводы: 1) в отличие от германия скорость носителей тока пропорциональна колеблющемуся полю даже при наличии захвата (см. фиг. 1, кривая *А*); 2) в отличие от германия скорость носителей тока в основном не зависит от тока эмиттера при наличии захвата; 3) в отличие от германия магнитные поля (до 3000 *гс*) не влияют на скорость носителей при наличии захвата; 4) влияние захвата может быть снято освещением только коллекторного контакта при остающемся неосвещенном пространстве дрейфа между эмиттером и коллектором.

Из этих экспериментов был сделан вывод, что наблюдаемый захват есть характерное свойство только коллекторного контакта, и, возможно, он обусловлен тем фактом, что коллектор был электрически сформован. Было вычислено, что около 60% собранных носителей тока не захватываются вообще даже в темноте. Отсюда следует, что подвижность дырок в кремнии *n*-типа равна по крайней мере 280 $см^2в^{-1}сек^{-1}$, а возможно, и выше. Следует учесть еще поправку на неравномерность сопротивления образца [4], что поднимает значение подвижности примерно до 350 $см^2в^{-1}сек^{-1}$.

Время жизни неосновных носителей тока, определенное по методу дрейфа

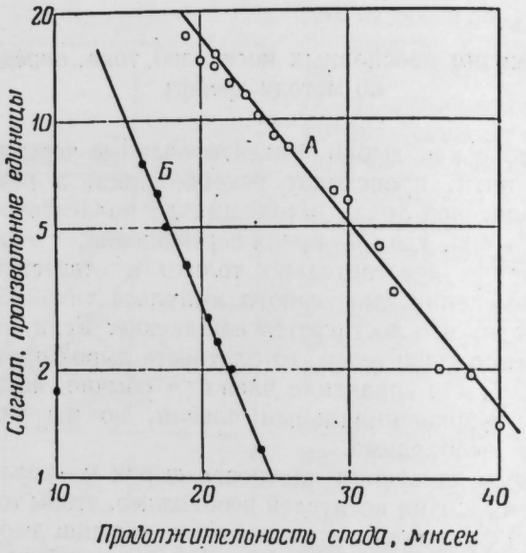
По мере того как дырки, инъектированные через эмиттер, дрейфуют вдоль нити, происходит рекомбинация, в результате чего плотность носителей тока, доходящих до коллектора, пропорциональна $\exp(-t/\tau)$, где t — время перемещения, τ — время жизни. Это соотношение действительно только в отсутствие диффузии или при применении эмиттерного импульса такой большой продолжительности, что достигается насыщение. Если импульс эмиттера очень непродолжителен, то плотность дырок пропорциональна $t^{-1/2}\exp(-t/\tau)$. На практике член $t^{-1/2}$ обычно незначителен по сравнению с экспоненциальным членом, но мы учитывали его, где это было необходимо.

Для точного измерения плотности дырок у коллектора, а отсюда и времени жизни носителей необходимо, чтобы ток коллектора был линейной функцией локальной концентрации дырок. Известно, что коллекторы для германия не являются линейными при малых концентрациях дырок [6], что приводит к увеличению коэффициента усиления по току в транзисторах, работающих при малых токах эмиттера.

Заметный захват, наблюдаемый у коллекторов на кремнии *n*-типа в сочетании с большим усилением тока кремниевых транзисторов с точечным контактом [7], указывает на то, что коллекторные контакты на кремнии в сильной степени являются нелинейными даже при сравнительно высоких плотностях дырок. Отсюда для измерения времени жизни носителей по методу дрейфа необходимо обеспечить условия, при которых коллектор работал бы при высокой плотности дырок, создаваемых освещением его сильным светом [2].

Влияние освещения коллектора иллюстрируется фиг. 2, на которой приведены две кривые спада электропроводимости, полученные с подсветкой и без нее. Для получения достаточно высокой интенсивности освещения, необходимой для того, чтобы τ достигало предельного значения, требуется обычно применение лампы накаливания с вольфрамовой нитью мощностью 36 *вт*, расположенной на расстоянии 5 *см* от коллекторного контакта.

Если, как и в германии *n*-типа, эффективность коллектора уменьшается с увеличением плотности дырок, то применение подсветки может лишь уменьшить кажущееся время жизни и дать амплитуду сигналов без их увеличения. Это положение находится в полном согласии с нашими экспериментами на кремнии *n*-типа и иллюстрируется результатами, приведенными на фиг. 2.



Фиг. 2. Кривые спада электропроводности.
А — в темноте, τ = 8,5 *мксек*; *Б* — при освещении, τ = 4,12 *мксек*.

Если, однако, эффективность коллекторов на кремнии *p*-типа проходит через ясно выраженный максимум при критической плотности дырок, что следует из результатов Джекобса и др. [7], то при применении подсветки сигналы, полученные в экспериментах по методу дрейфа, могут увеличиваться, а затем уменьшаться. Этот эффект наблюдался на материале *p*-типа; он может быть очень заметным. При соответствующих условиях можно получить увеличение сигнала в пределах от 10 до 100 раз, так, например, если поднести зажженную сигарету на несколько сантиметров от коллекторного контакта. Увеличение освещения понижает сигнал до его предельного значения.

Отсюда следует вывод, что время жизни носителей можно правильно определить по методу дрейфа при условии освещения коллектора. Кривая *Б* фиг. 2 является типичной для рассматриваемого кристалла кремния, причем среднее значение из десяти измерений на трех нитях, вырезанных из одного и того же кристалла, равно

3,9 *мксек* (крайние полученные значения 3,2 и 5,0 *мксек*). Поправка на поверхностную рекомбинацию не учитывалась. Если допустить, что скорость поверхностной рекомбинации неограниченно велика, то приведенное выше значение возрастает примерно до 4,8 *мксек*.

Определение времени жизни по методу эффективности эмиттерного контакта

Как уже указывалось, время жизни введенных носителей можно определить из данных, полученных при измерении эффективности эмиттерного контакта [14]. Поскольку введенные носители дрейфуют вдоль нити, то этот метод по существу подобен методу дрейфовой подвижности, хотя точность определения заметно меньше. Однако для наших целей этот приближенный метод определения времени жизни имеет то существенное преимущество, что не требует применения коллекторного контакта (только омические зонды, снимающие напряжение), а отсюда устраняется всякое нарушение, обусловленное нелинейным детектированием дырок.

В нити, вырезанной из рассматриваемого кристалла *n*-типа, была измерена эффективность эмиттерного контакта и определено значение времени жизни. Результат хорошо согласуется с результатами, полученными по методу дрейфа, и, что, возможно, более важно, время жизни не зависит от подсветки. Свет, однако, существенно уменьшает эффективность инъектирования носителей через эмиттер [6].

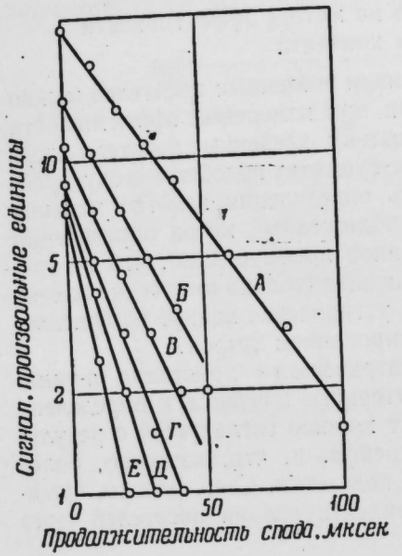
Определение времени жизни по спаду фотопроводимости

В методе, основанном на определении уменьшения фотопроводимости, нить освещается на значительной части ее длины короткими импульсами белого света. В нашей аппаратуре периоды освещения и спада одинаковы и равны примерно 2 *мксек*. Изменение проводимости кристалла, которое поддерживается небольшим, усиливается и определяется с помощью соответствующего осциллографа.

Поскольку уменьшение оптически возбужденных неосновных носителей наблюдается непосредственно, то можно полагать, что этот метод дает наиболее точные значения времени жизни. Для германия как *p*-, так и *n*-типа при комнатной температуре спад фотопроводимости следует экспоненциальному закону, и вычисленное время жизни отлично согласуется с результатами эксперимента по измерению дрейфовой подвижности[1]). При низких

[1]) Это положение не распространяется на собственный или почти собственный германий. Когда материал приближается к условиям собственной проводимости, дрейфовая подвижность и коэффициент диффузии заметно изменяются [1] и, кроме того, спад фотопроводимости уже не следует точно экспоненциальному закону (Хогарт, неопубликованные данные).

температурах в германии n-типа захват дырок приобретает большое значение [8] и спад фотопроводимости удовлетворяет экспоненциальному закону только в начальной части, за которой следует длинный «хвост». Однако время жизни можно все же вычислить из начальной части (пренебрегая хвостом, который сам по себе тоже удовлетворяет экспоненциальному закону).



Ф и г. 3. Кривые спада электропроводности при применении подсветки.

Кривая	Расстояние до лампы подсветки, *см*	Кажущееся время спада, *мксек.*
А	∞	37
Б	20	27
В	15	22,5
Г	10	18,5
Д	8	15
Е	6	10

При исследовании в подобных условиях кремния получаются значительно более сложные результаты. Некоторые данные по этому вопросу были недавно опубликованы Хайнесом и Хорнбеком [3]; подобные, но менее обстоятельные результаты были получены в настоящей работе, где ограничились короткими периодами спада в кремнии n-типа. В настоящем обсуждении затрагивается только этот вопрос.

Кривая спада фотопроводимости в кремнии n-типа обычно следует экспоненциальному закону в первой части и за ней может следовать (или нет) хвост. Наличие или отсутствие хвоста, по-видимому, является скорее следствием методики приготовления образца (например, примененного травителя), чем свойством исходного кристалла. Самое простое объяснение этого результата состоит в предположении, что только часть первоначальных неосновных носителей, получаемых облучением светом, захватывается. Тогда начальный спад соответствует времени жизни свободных носителей, а хвост соответствует уменьшению захваченных носителей.

Полагают, однако, что начальная часть обусловлена также ловушками с низкими энергетическими уровнями; в пользу этого предположения можно привести следующие доказательства.

1. Скорость спада (даже в образцах, не дающих «хвоста» на кривой спада) не дает значения времени жизни, совпадающего со значением, полученным из экспериментов по определению дрейфовой подвижности на том же самом образце без какой-либо обработки, искажающей результаты. Найдено, что время жизни, определенное по методу спада фотопроводимости, примерно в 10 раз больше значения, определенного по методу дрейфа. Это большое и серьезное расхождение. Типичная кривая спада показана на фиг. 3 (кривая *А*).

2. Скорость спада, а отсюда и кажущееся время жизни в заметной степени зависят от подсветки. Это иллюстрируется фиг. 3 (кривые *Б*, *В*, *Г*, *Д* и *Е*). Этот эффект нельзя связать с кажущимся изменением времени жизни с увеличением подсветки в экспериментах по определению дрейфа, так как это явление есть свойство только коллекторного контакта (см. предыдущие разделы) Его можно, однако, приписать подавлению ловушек [8], если предположить, что захват влияет даже на начальную часть кривой спада. Если это объяснение верно, то можно было бы уменьшать кажущееся время жизни до тех пор, пока при достаточно высоких интенсивностях не достигается предельное значение, равное «истинному» (т е. дрейфовому) времени жизни. Результаты, приведенные на фиг. 3, иллюстрируют явления этого типа.

Таким образом, полагают, что в экспериментах по спаду фотопроводимости захват играет важную роль. Захват, отличный от захвата у коллекторного контакта, не имеет большого значения в экспериментах по определению дрейфа, потому что среднее время жизни на ловушках, как видно из фиг. 3, кривая *А*, равно 37 *мксек*. Так как продолжительность импульса коллектора обычно равна примерно 4 *мксек*, то носители, подходящие к коллектору на 37 *мксек* позднее, не влияют практически на форму и величину первоначального импульса. Должно пройти конечное время, прежде чем носитель будет захвачен; доля захваченных носителей в экспериментах по определению спада фотопроводимости (длительность возбуждения 2 *мсек*) должна превышать долю носителей, захваченных во время дрейфа (как правило, 20 *мксек*).

Отсюда можно установить, что спад фотопроводимости в кремнии не является надежным методом определения времени жизни и что это положение может быть справедливо и для других полупроводников.

Определение времени жизни носителей по методу движущегося светового пятна

Уже в самых первых работах по кремнию стало совершенно очевидно, что метод движущегося светового пятна дает значения длины диффузии (а отсюда и времени жизни) намного больше, чем значения, которые вытекали из опыта работы кремниевых транзисторов с точечными контактами. Кроме того, распределение чувствительности у коллекторного контакта редко было экспоненциальным, хотя его можно было разложить на две или более экспонен

циальные кривые в зависимости от интерпретации результатов каждым данным экспериментатором. Более странным был тот факт, что в некоторых случаях сигнал увеличивался по мере удаления светового пятна от коллектора, что приводило к отрицательным длинам диффузии.

Было совершенно очевидно, что некоторые превалирующие эффекты маскируют истинное распределение чувствительности; аппаратура была тщательно проверена на германиевых кристаллах на рассеянный свет и другие известные дефекты. Насколько можно было установить, аппаратура была исправна. Было найдено, что следующие два явления значительно влияют на полученные длины диффузии.

1. *Нелинейность коллектора.* Это явление представляет собой точно такой же эффект, который был уже рассмотрен в предыдущих разделах; он может быть устранен применением подсветки достаточной интенсивности.

2. *Рассеянный свет от обратной поверхности.* Для пластины германия толщиной около 0,5 *мм*, имеющей длину диффузии, намного меньшую, чем его толщина (около 0,02 *мм*), сигнал от коллектора, когда источник света находится на противоположной от коллектора стороне, примерно в 30 раз меньше, чем сигнал от коллектора, когда источник света находится на той же стороне. Сигнал от обратной стороны не может быть обусловлен диффузией носителей и должен быть вызван частично проходящим светом с длиной волны, близкой к краю полосы поглощения (1,8 *мк*).

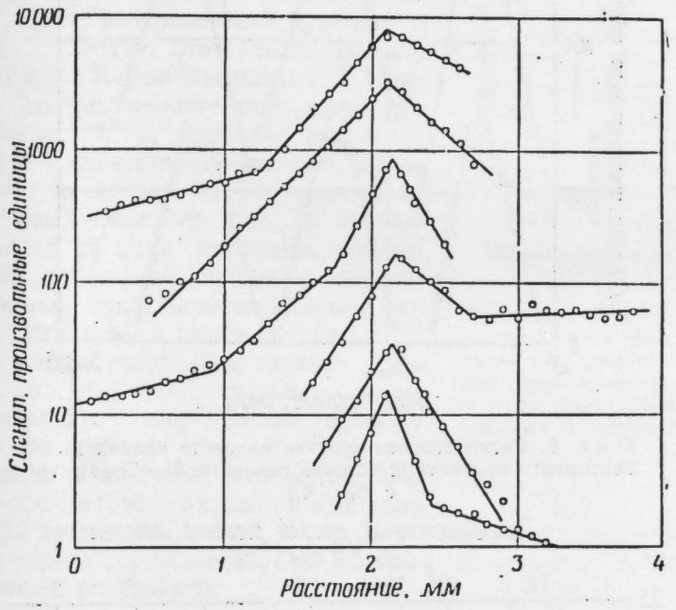
В случае нормальной аппаратуры, где световое пятно и коллектор находятся на одной и той же поверхности, следует, что, если какой-либо проникающий свет рассеивается от обратной поверхности образца и достигает передней поверхности, сигнал, образованный им, будет по крайней мере в 10^3 раз меньше, чем первый сигнал, а поэтому — ничтожно мал.

В подобных условиях сигнал, рассеянный обратной поверхностью кремниевых кристаллов, является уже заметным. Найдено, что сигнал от обратной стороны образца толщиной 0,5 *мм* примерно только в три раза меньше, чем сигнал в условиях, когда коллектор и источник света находятся на одной и той же стороне. Поэтому любой свет, рассеянный обратной поверхностью кристалла, будет играть важную роль, если коллектор находится на расстоянии более 1—2 длин диффузии от светового пятна.

Определение времени жизни методом движущегося светового пятна на кремнии *n*-типа

Чтобы убедительно продемонстрировать важность двух эффектов, описанных в предыдущем разделе, был проведен следующий эксперимент. На пластине толщиной 0,5 *мм*, вырезанной из

кристалла кремния *n*-типа, изучаемого в настоящей работе, было измерено распределение чувствительности вблизи коллекторного контакта. Эти измерения повторялись 45 раз, до тех пор пока не была испытана вся поверхность. Результирующие распределения чувствительности были затем представлены графически; некоторые графики приведены на фиг. 4. Необычная природа этих кривых вполне очевидна.

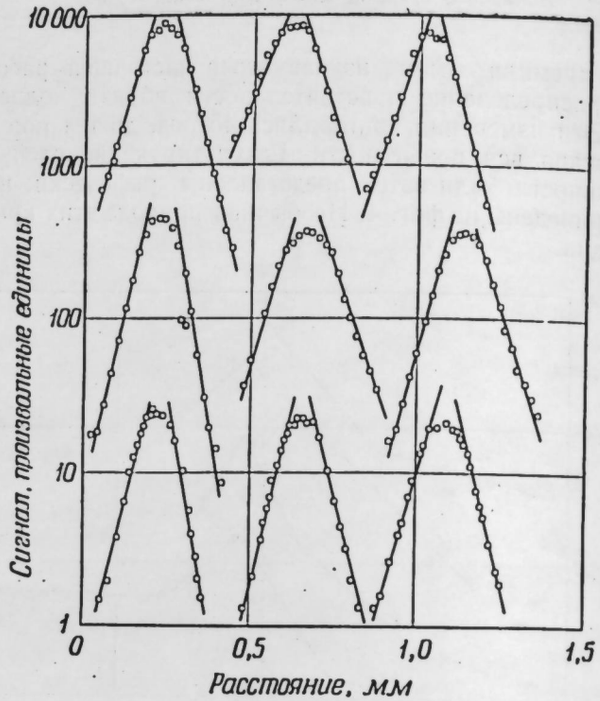


Фиг. 4. Результирующие распределения чувствительности вблизи коллекторного контакта (без подсветки).

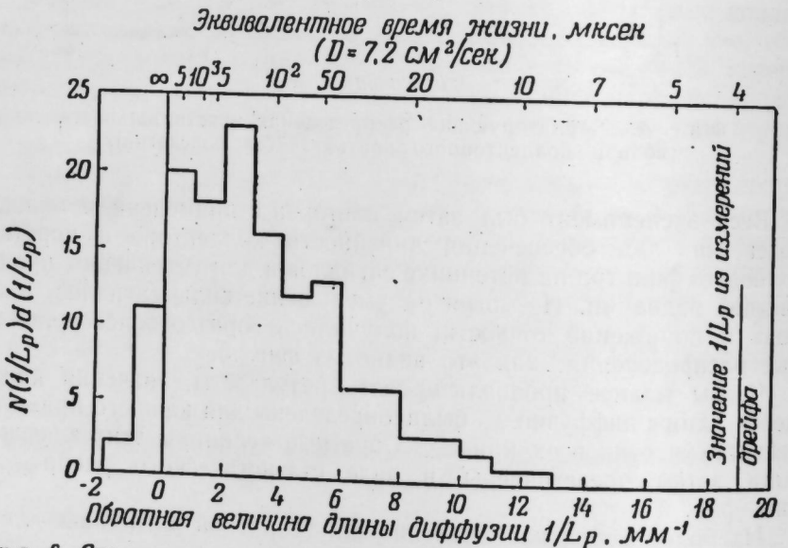
Весь эксперимент был затем повторен с применением мощной подсветки для обеспечения линейности коллектора и коротковолнового фильтра на источнике сигналов и для устранения проникающей радиации. Несмотря на уменьшение силы сигналов, а отсюда и понижение точности, получились гораздо более приемлемые распределения, как это видно из фиг. 5.

Чтобы полнее проанализировать результаты, значения кажущейся длины диффузии L_p были определены для каждого прямолинейного участка всех кривых. Обратные величины этих значений были затем представлены в виде статистического распределения (фиг. 6).

Наиболее вероятное значение для обратной величины длины диффузии равно примерно 1,5 $мм^{-1}$, что соответствует времени



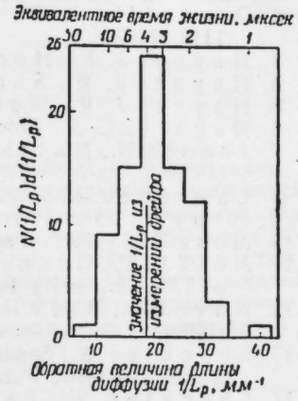
Ф и г 5. Распределение чувствительности вблизи коллекторного контакта (с мощной подсветкой). (Сравнить с фиг. 4.)



Ф и г. 6. Статистическое распределение обратных величин длин диффузии $(1/L_p)$ без подсветки.

жизни около 800 *мксек*, причем подвижность была известна из вышеописанных экспериментов. Так как эта величина превышает значение, полученное по методу дрейфа, в 200 раз, то расхождение между этими результатами очень велико.

Положение значительно улучшается при применении подсветки и соответствующего фильтрования светового сигнала. Новое распределение приводится на фиг. 7. Следует отметить следующие особенности: 1) отрицательных или близких к неопределенным длин диффузии не получается; 2) наиболее вероятное значение соответствует значению, полученному по методу дрейфа (последнее также изображено на фиг. 7); 3) разброс значений длин диффузии, определяемый отношением половины ширины к значению пика, заметно меньше, чем ранее. Остающийся разброс (около 25%) может быть обусловлен методикой измерений, но, вероятно, отражает и неравномерность распределения времени жизни по образцу.



Ф и г. 7. Статистическое распределение обратных величин длин диффузии $(1/L_p)$ при применении подсветки и соответствующего фильтрования светового сигнала.

Отсюда заключаем, что метод движущегося светового пятна применим для кремния лишь в том случае, если соблюдаются некоторые специфические предосторожности, без которых получаются совершенно ошибочные результаты.

Заключение

Были изучены четыре метода измерения времени жизни неосновных носителей в кремнии *n*-типа; с помощью трех из них оказалось возможным получить воспроизводимые результаты при соблюдении соответствующих условий эксперимента. Наиболее ценным в нашей работе является выяснение условий применения метода движущегося светового пятна. Этот метод широко применяется и может использоваться неправильно. Наш окончательный вывод состоит в том, что нужно осторожно подходить к решению вопроса, применим ли один из этих методов измерения времени жизни к исследованию какого-либо полупроводника, отличного от германия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arthur J. B., Bardsley W., Brown M. A. C. S., Gibson A. F., *Proc. Phys. Soc.*, Sec. B, 68, 43 (1955).
2. Granville J. W., Gibson A. F., *Proc. Phys. Soc.*, Sec. B, 66, 1118 (1953).
3. Haynes J. R., Hornbeck J. A., *Phys. Rev.*, 94, 1437 (1954).
4. Haynes J. R., Shockley W., *Phys. Rev.*, 81, 835 (1951).
5. Haynes J. R., Westphal W. C., *Phys. Rev.*, 85, 680 (1952).
6. Hogarth C. A., *Proc. Phys. Soc.*, Sec. B, 66, 845 (1953); 67, 636 (1954).
7. Jacobs H., Matthei W., Brand F. A., *J. Appl. Phys.*, 24, 1410 (1953).
8. Lawrence R., *Proc. Phys. Soc.*, Sec. B, 67, 18 (1954).
9. Many A., *Proc. Phys. Soc.*, Sec. B, 67, 9 (1954).
10. Moss T. S., *Proc. Phys. Soc.*, Sec. B, 66, 993 (1953).
11. Mott N. F., Gurney R. W., Electronics Processes in Ionic Crystals, p. 131, University Press, Oxford.
12. Navon D., Bray R., Fan H. Y., *Proc. Inst. Radio Engrs.*, 40, 1342 (1952).
13. Shockley W., Semiconductivity Materials, Ed. Henisch H. K., Butterworths Scientific Publications, London, p. 26.
14. Shockley W., Pearson G. L., Haynes J. R., *Bell System Tech. J.*, 28, 344 (1949).
15. Valdes B., *Proc. Inst. Radio Eng.*, 40, 1420 (1952).

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В КРЕМНИИ[1]

Хогарт

Показано, что если высокие скорости поверхностной рекомбинации можно скорректировать или устранить, то метод движущегося светового пятна является очень удобным методом измерения времени жизни в кремнии, так как отсутствуют осложнения, обусловленные ловушечными эффектами, и измерения могут быть выполнены на больших сечениях слитков вместо тщательно приготовленных образцов прямоугольного сечения. Ниже приводятся экспериментальные результаты и описывается обработка образцов, позволяющая понизить скорости рекомбинации на поверхности кремния как *n*-, так и *p*-типа.

Введение

Артур, Бардсли, Гибсон и Хогарт [1] показали, что определение τ — времени жизни неосновных носителей, введенных в кремний, — связано со многими затруднениями, не возникающими при проведении таких экспериментов на германиевых кристаллах при комнатной температуре. Одно из основных осложнений, имеющих место при измерениях на кремнии, состоит в том, что во многих кристаллах ловушечные эффекты настолько доминируют над процессом рекомбинации, что характеристическое время, определяемое из этого эксперимента, не является действительным временем жизни. В принципе можно устранить эффекты захвата непрерывным освещением образца излучением в пределах полосы поглощения для поддержания ловушек в заполненном состоянии. На практике для этой цели часто нужно применять свет большой интенсивности, и в итоге сигналы, какой бы экспериментальный метод наблюдения процесса рекомбинации ни применялся, могут быть все же очень малыми. Кроме того, из-за большой энергии поглощаемой радиации образец нагревается и возникает проблема стабилизации температуры; более того, подсветка может заметно изменять электросопротивление образца.

Некоторые затруднения, возникающие при определении времени жизни различными методами для кремния *n*-типа, были рассмотрены Артуром и др. [1].

В настоящей работе описываются другие методы устранения захвата и высоких скоростей поверхностной рекомбинации.

[1] Hogarth C. A., *Proc. Phys. Soc.*, Sec. B, 69, № 440, 791—795 (1956).

Экспериментальные методы

Ниже будут рассмотрены три метода, наиболее подробно — метод движущегося светового пятна.

1. МЕТОД ДРЕЙФА

Этот метод должен давать истинное время жизни независимо от поверхностных эффектов при условии, что кристалл в виде нити хорошо протравлен и что поперечные размеры нити равны по крайней мере двум или трем длинам диффузии. Любые ловушечные эффекты проявляются в виде асимметрии формы волны коллектора; эти эффекты можно устранить непрерывным освещением образца.

2. СПАД ФОТОПРОВОДИМОСТИ

Артур и др. [1] показали, что такой эксперимент, в котором длительность светового импульса достаточна для полного насыщения ловушек, не пригоден для определения времени жизни в кремнии, так как длительные ловушечные эффекты маскируют истинную скорость спада. Если, однако, применяется очень короткий период возбуждения, создаваемый искровым источником (порядка 10^{-6} сек.), то первоначальный спад будет давать довольно приемлемое значение τ (см., например, работу Хорнбека и Хайнеса [3]). Поскольку период возбуждения короток, то захват происходит в течение короткого времени, так что захватывается очень небольшая доля общего числа носителей и (хотя захват может иметь место и во время спада) в итоге уход носителей из ловушек не превалирует над спадом. Хайнес[1]) указал, что можно легко осуществить проверку истинности результатов, нагревая кристалл теплым воздухом. Если первоначальный спад остается постоянным или дает большее значение τ, то эффект захвата мал.

Этот метод требует применения хорошо протравленных кристаллов одинакового по длине поперечного сечения, снабженных невыпрямляющими концевыми вводами. Если вводы выпрямляют хотя бы незначительно, то можно получить аномальные кривые спада. В некоторых случаях после начального спада фототок увеличивается со временем. Во всех остальных отношениях метод очень прост, хотя и может иметь место некоторая неточность результатов.

3. МЕТОД ДВИЖУЩЕГОСЯ СВЕТОВОГО ПЯТНА

Желательно иметь метод, в котором ловушечные эффекты не влияют на измеряемое распределение носителей. Таким методом является метод движущегося светового пятна, предложенный

[1]) Частное сообщение.

Гучером [2] и детально разработанный Вальдесом [7]. Преимущество этого метода состоит в том, что он может быть применен к массивным частям кристаллов неправильной формы с одной отшлифованной плоскостью. Вполне приемлемый для определения τ в германии в применении к кремнию, он связан с рядом затруднений, которые необходимо преодолеть.

1. *Нелинейность коллектора.* Непрерывным освещением коллектора можно создать такие условия, при которых он будет работать в том интервале, где его проводимость является линейной функцией локальной плотности неосновных носителей.

2. *Свет, рассеянный задней поверхностью.* При применении тонких образцов возникает опасность, что падающий свет с длиной волны, равной или большей длины волны, соответствующей краю поглощения, может рассеяться от задней поверхности образца, возвратиться к передней поверхности кристалла и образовать там носители заряда. Этот эффект дает аномально большую длину диффузии, но он имеет существенное значение лишь для кристаллов с размерами коротких сторон около 1 *мм* или менее, так что обычно не возникает необходимости применять фильтр, рекомендованный Артуром и др.

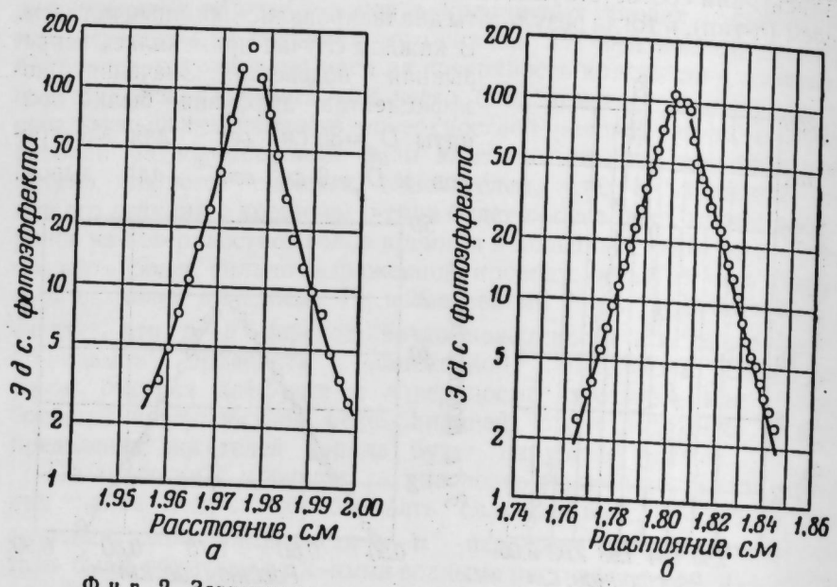
3. *Поверхностная рекомбинация.* Для получаемых в настоящее время кристаллов кремния высокого качества большая скорость поверхностной рекомбинации s вызывает значительное изменение распределения носителей, введенных падающим световым пятном. Этот эффект становится заметным в германии для значений времени жизни 100 *мксек* или более, в результате чего обычное линейное соотношение между логарифмом э. д. с. фотоэффекта и расстоянием заменяется кривой, тангенс угла наклона которой даже в нижней части дает значение длины диффузии (а отсюда и времени жизни), меньшее действительного значения. Для кремния значения s намного больше (обычно от 1000 до 5000 *см/сек*) и отклонения от линейного соотношения становятся заметными для истинных значений времени жизни около 1—2 *мксек* или более.

Ван Роозброк [6] решил эту проблему теоретически для случая большой плоской поверхности и показал, как в принципе можно скорректировать результаты. Кроунмейер[1]) вычислил семейства кривых, представляющих зависимость lg э. д. с. фотоэффекта от расстояния для истинных значений длины диффузии $L_{n,\,p}$, причем каждое семейство было вычислено для данного значения s. Если s и дрейфовая подвижность μ известны, то экспериментальную кривую можно сопоставить с соответствующей теоретической кривой и отсюда определить $L_{n,\,p}$.

Вообще предпочтительнее снизить значение s до такой величины, чтобы доля поверхностной рекомбинации была ничтожно мала,

[1]) Частное сообщение, 1955 г.

и $\tau_n = 86 \cdot 10^{-6}$ сек. На фиг. 1, *б* показаны результаты, полученные на том же самом кристалле после обработки поверхности бихроматом натрия. В этом случае кривые подобны кривым, получающимся



Фиг. 2. Зависимость э. д. с. фотоэффекта от расстояния.

а — результаты измерения на кристалле кремния *n*-типа, протравленном кислотным травителем; *б* — результаты измерений на кристалле кремния *n*-типа, обработанном сульфитом натрия.

Значения э. д. с. фотоэффекта даны в произвольных единицах. *а* — нескорректированные данные: среднее $L_p = 6{,}6 \cdot 10^{-3}$ *см*; среднее $\tau_p = 4{,}8$ *мксек*; скорректированные данные: предположено, что $s = 2500$ *см·сек*$^{-1}$; среднее $L_p = 10^{-2}$ *см*; среднее $\tau_p = 11$ *мксек*. *б* — среднее $L_p = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$ *см*; среднее $\tau_p = 10$ *мксек*.

обычно для германия в условиях, когда поверхностной рекомбинацией можно пренебречь. Среднее значение L_n равно 0,056 *см*, а отсюда $\tau_n = 90 \cdot 10^{-6}$ сек. Для этого кристалла время жизни было определено также с помощью эксперимента, в котором была найдена дрейфовая подвижность; из этих данных было получено значение $80 \cdot 10^{-6}$ сек. для кристалла в форме нити с поперечным сечением размерами 2,5 × 2,5 *мм*, но без специальной обработки поверхности каким-либо другим, кроме обычного кислотного травителя. Измерение начального спада фотопроводимости также дает для времени жизни значение, равное $80 \cdot 10^{-6}$ сек. Интересно отметить, что если хвостовые концы кривых на фиг. 1, *а* принять за линейные и поверхностную рекомбинацию полагать ничтожно

малой, как это обычно делается, то для L_n получилось бы значение только 0,028 *см*, соответствующее значению $\tau_n = 24 \cdot 10^{-6}$ сек.

Для материала *n*-типа получаются подобные же результаты. На фиг. 2, *а* показана кривая распределения для кристалла, обработанного кислотным травителем, а на фиг. 2, *б* — кривая, полученная после обработки поверхности кристалла раствором сульфита натрия. Значение τ, вычисленное из фиг. 2, *а* с использованием корректировочных кривых (11 *мксек*), довольно хорошо совпадает со значением, вычисленным непосредственно из фиг. 2, *б* (10 *мксек*).

Выводы

Методы, пригодные для точного определения времени жизни неосновных носителей в кремнии, а именно метод дрейфа и метод спада фотопроводимости с использованием искрового источника, вполне надежны, практически не вызывают сомнений в отношении ошибок, возникающих из-за ловушечных эффектов; методика проведения этих измерений при наличии смонтированного измерительного оборудования проста. Эти методы требуют, однако, вырезки образцов равномерного поперечного сечения, припайки двух базовых вводов и очень тщательного травления всего кристалла. Они не пригодны для исследования больших слитков.

Метод движущегося светового пятна является простым методом исследования областей больших слитков, требуя только шлифовки до получения плоской исследуемой поверхности, прикрепления одного базового ввода и травления. В этом методе должны быть приняты меры предосторожности для корректировки результатов эксперимента или устранения эффектов поверхностной рекомбинации и обеспечения линейности коллектора. Если эти меры предосторожности приняты, то метод обеспечивает простое и точное измерение длины диффузии, а отсюда и времени жизни, причем эффекта захвата не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arthur J. B., Bardsley W., Gibson A. F., Hogarth C. A. *Proc. Phys Soc.*, Sec. B, 68, 121 (1955); см. предыдущую статью настоящего сборника.
2. Goucher F. S., *Phys. Rev.*, 81, 475 (1951).
3. Hornbeck H., Haynes J. R., *Phys. Rev.*, 97, 311 (1955).
4. Moore A. R., Webster W. M., *Proc. Inst. Radio Engrs.*, 43, 427 (1955).
5. Nelson H., Communication to the IRE/A.I.E.E. Semiconductor Device Research Conference.
6. Van Roosbroeck W., *J. Appl. Phys.*, 26, 380 (1955).
7. Valdes L. B., *Proc. Inst. Radio Engrs.*, 40, 445 (1952).

ДРЕЙФОВАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПОДВИЖНОСТЬ, ОПРЕДЕЛЯЕМАЯ ИЗ ПРОВОДИМОСТИ В КРЕМНИИ [1])

Людвиг, Ваттерс

Дрейфовая подвижность была измерена на 11 монокристаллах кремния с удельным сопротивлением в интервале 19—180 *ом·см*. Дрейфовую подвижность электронов μ_n в наиболее чистых кристаллах *p*-типа и дырок μ_p в наиболее чистых кристаллах *n*-типа в интервале температур 160—400° К можно выразить уравнениями $\mu_n = (2{,}1 \pm 0{,}2) \cdot 10^9\ T^{-2{,}5 \pm 0{,}1}$ и $\mu_p = (2{,}3 \pm 0{,}1) \cdot 10^9\ T^{-2{,}7 \pm 0{,}1}$. При 300° К μ_n и μ_p равны 1350 ± 100 и 480 ± 15 *см²/в·сек* соответственно. Для некоторых кристаллов была определена удельная электропроводность в интервале 78—400° К; результаты этих измерений также подтверждают температурную зависимость подвижностей, указанную выше. Ниже 100° К дырочная подвижность в кристаллах *n*-типа заметно уменьшается, возможно, из-за кратковременного захвата инъектированных дырок.

С помощью модифицированного импульсного метода Хайнеса и Шокли [1] была измерена дрейфовая подвижность неосновных носителей в интервале 120—400° К в кристаллах кремния высокой чистоты *p*-типа и в интервале от 78 до 400° К в кристаллах кремния высокой чистоты *n*-типа. Для сравнения дрейфовой подвижности с подвижностью проводимости в некоторых кристаллах была измерена удельная электропроводность в интервале 78—400° К.

Методика эксперимента

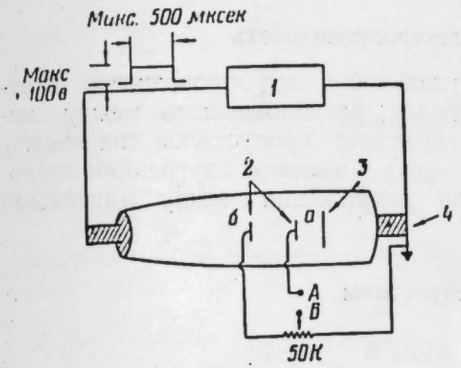
Экспериментальная аппаратура, использованная для измерения дрейфовой подвижности в кремнии *p*-типа, приведена на фиг. 1. Импульсный генератор создает тянущее поле от 0 до 25 *в/см* продолжительностью 500 *мксек*. Второй импульс, отстающий от начала действия этого поля, запускает искровой генератор[2]) и осциллограф типа «Тектроникс 535». Искра фокусируется через щель на кристалле кремния и создает короткий импульс (приблизительно несколько *мксек*) неосновных носителей, которые перемещаются вдоль кристалла за счет тянущего поля. Когда импульс

[1]) Ludwig G. W., Watters R. L., *Phys. Rev.*, 101, № 6, 1699—1701 (1956).

[2]) Характеристики использованного нами источника света, который применяется также при измерениях времени жизни, рассматриваются Ваттерсом и Людвигом [4].

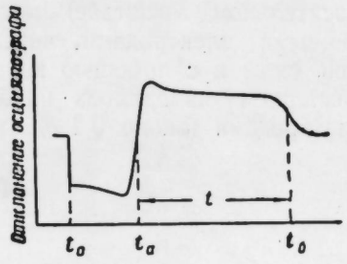
проходит линейные электроды *а* и *б*, то схема простого моста, показанная на фиг. 1, выходит из равновесия и затем возвращается к уравновешенному состоянию. Изменения напряжения, которые записываются с помощью осциллографа (фиг. 2), являются мерой изменения удельной электропроводности, вызванного в кристалле импульсом носителей. Температура измеряется термопарой, прикрепленной к заземленному концу кристалла.

Омические контакты к кристаллу изготавливались следующим образом. Протравленная поверхность кристалла зачищалась карборундом зернистостью 150 меш (или алмазным порошком в случае линейных электродов) и затем зачищенные участки поверхности покрывались золотом. На покрытые золотом области наплавлялся или индий (для кристаллов *p*-типа), или сплав 97,5% Au + 2,5% Sb (для кристаллов *n*-типа).



Ф и г. 1. Экспериментальная аппаратура, использованная для измерения дрейфовой подвижности в кремнии *p*-типа.

Импульс носителей, инъектированных линейной полосой света, дрейфует влево в направлении к положительному электроду. Для измерения дрейфовой подвижности в кремнии *n*-типа линейную полосу света следует поместить левее контакта *б*, так как импульс носителей будет дрейфовать по направлению к отрицательному электроду, *А* и *Б* — входные вводы штепселя 53*D* предварительного усилителя осциллографа типа «Тектроникс 535». *1* — импульсный генератор; *2* — линейные омические электроды; *3* — линейная полоса света; *4* — омический контакт.



Ф и г. 2. Типичная осциллограмма, получающаяся в экспериментах по определению дрейфовой подвижности.

t_0 — время освещения искрой кристалла; t_a — время, когда импульс носителей проходит линейный электрод *а*; $t_б$ время, когда импульс носителей проходит линейный электрод *б*.

Дрейфовая подвижность вычислялась по уравнению $\mu = d^2/Vt$ где d — расстояние между электродами (около 1 *см*), V — разность потенциалов между ними при наложении импульсного поля и $t = t_б - t_а$ (см. фиг. 2) — время, необходимое для перемещения импульса от одного электрода к другому. Для учета изменения электрического поля между электродами *а* и *б* в значения подвижности вносилась небольшая поправка (около 2%). Другие источ-

ники ошибок в определении μ, такие, как изменение электрического поля, обусловленное импульсом, уменьшение замеренного времени перемещения из-за процессов диффузии и рекомбинации, возникающих во время прохождения импульса через электроды, и возможная неадэкватность импульсной и дрейфовой подвижности [2], настолько малы, что ими можно пренебречь.

Удельная электропроводность

Для определения средней удельной электропроводности (в относительном масштабе) материала, расположенного между линейными электродами, через кристалл пропускался ток известной силы и с помощью вольтметра с высоким внутренним сопротивлением[1] измерялось падение напряжения между линейными электродами (около 0.1 *в*).

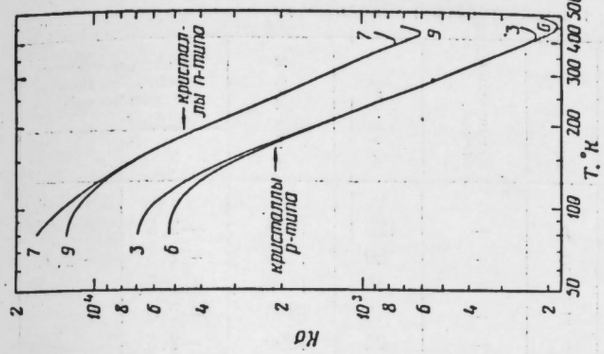
Результаты

ДРЕЙФ

Для пяти из шести исследованных кристаллов *p*-типа дрейфовую подвижность электронов в интервале 160—400° К можно в общем представить уравнением $\mu_n = (2{,}1 \pm 0{,}2) \cdot 10^9\, T^{-2.5 \pm 0.1}$ (фиг. 3 и таблица). В шестом кристалле с наименьшим удельным сопротивлением была найдена несколько иная температурная зависимость $\mu_n \approx T^{-2.3}$. Электронная подвижность в некоторых кристаллах при более низких температурах отклоняется от степенного закона.

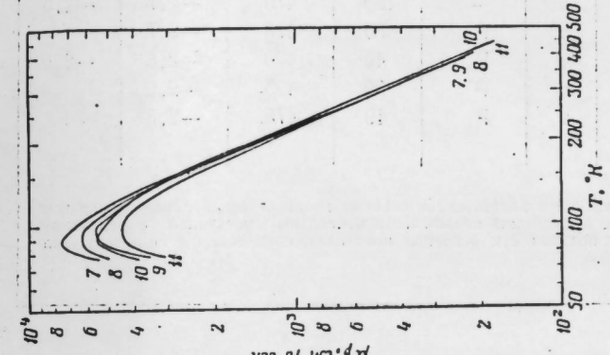
Между 150 и 400° К дырочная подвижность в кристаллах *n*-типа изменяется с увеличением температуры по степенному закону; показатель степени, наиболее соответствующий экспериментальным данным, уменьшается (алгебраически) от — 2,5 до —2,7 при переходе от кристаллов с более низкой к кристаллам с более высокой удельной электропроводностью (фиг. 4 и таблица). При некоторой более низкой температуре (которая тем выше, чем меньше удельное сопротивление кристалла) дрейфовая подвижность проходит через максимум. Экспериментальные значения подвижности для данного кристалла в интервале температур от 160 до 400° К отклоняются от прямолинейной зависимости, приведенной на фиг. 3 и фиг. 4, максимум на 10%, в то время как большая часть значений подвижности отклоняется не более, чем на 4%.

[1]) Был использован гальванометр с чувствительностью 10^{-12} *ма* (модель DC-151 фирмы «Scientific Specialities Corp.») с внутренним сопротивлением входа, установленным на 10^{10} *ом*.

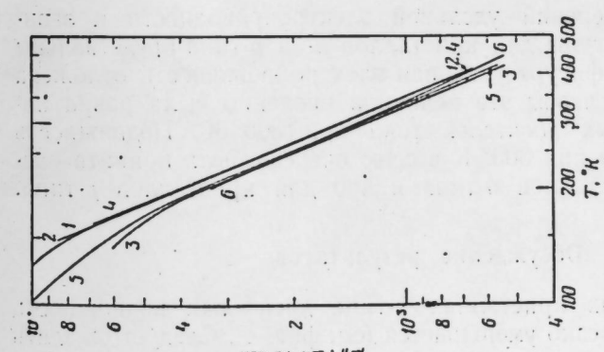


Фиг. 5. Изменение удельной электропроводности с температурой в некоторых монокристаллах кремния *n*- и *p*-типа.

Изображена кривая зависимости $K\sigma$ от T, где K—константа, с помощью которой удельная электропроводность переводится в подвижность основных носителей, определенную по результатам дрейфа в кристаллах противоположного типа проводимости при 300° К.



Фиг. 4. Дрейфовая подвижность в некоторых монокристаллах *n*-типа высокой кремния чистоты.



Фиг. 3. Дрейфовая подвижность в некоторых монокристаллах *p*-типа высокой кремния чистоты.

Сводка результатов по измерению дрейфовой подвижности и подвижности проводимости

Номер образца	Обозначение кристалла	Тип	Легирующий элемент	ρ, ом·см	μ при 300° К	Показатель степени температурной зависимости[1])	
						μ	δ
1	C-Si-283	*p*	—	120	1430	—2,5	
2	E-5	*p*	—	50	1280	—2,5	—2,7
3	E-6	*p*	—	45	1400	—2,5	
4	RR-159	*p*	—	45	1420	—2,5	
5	RR-111	*p*	—	25	1300	—2,5	
6	RR-197	*p*	—	19	1320	—2,3	—2,6
7	C-Si-170	*n*	—	180	475	—2,7	—2,5
8	RR-160	*n*	P	80	475	—2,7	
9	RR-158	*n*	P	45	470	—2,6	—2,5
10	RR-167	*n*	P	30	495	—2,6	
11	RR-168	*n*	P	19	475	—2,5	

[1]) Приведенные числа являются показателями степени температуры, которые лучше всего описывают температурную зависимость подвижности неосновных носителей, определенную по методу дрейфа (μ), или подвижности основных носителей, определенную по методу удельной электропроводности (δ.)

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Результаты измерений удельной электропроводности в зависимости от температуры для кристаллов *n*- и *p*-типа представлены на фиг. 5. На этой фигуре удельная электропроводность отложена в таком масштабе, чтобы эта величина численно была равна подвижности основных носителей тока при 300° К. Подвижность основных носителей при 300° К в свою очередь была принята равной 1350 для кристаллов *n*-типа и 480 для кристаллов *p*-типа.

Обсуждение результатов

В исследованных кристаллах *n*-типа дрейфовая подвижность дырок ниже 90°К резко уменьшается (см. фиг. 4). Следует ожидать более слабого изменения подвижности с температурой ($\sim T^{1,5}$), если рассеяние на заряженных примесях является доминирующим процессом в этом интервале температур. Возможно поэтому, что уменьшение подвижности обусловлено по крайней мере частично

захватом дырок[1]). Максимальное значение подвижности получается при тем более высокой температуре, чем ниже удельное сопротивление кристалла, что находится в соответствии с допущением о захвате, поскольку в кристаллах с низким удельным сопротивлением можно ожидать довольно большого количества ловушек и меньшего количества неосновных носителей для их заполнения. Рассеяние на заряженных примесях в менее чистых кристаллах также имеет тенденцию смещать максимум подвижности к более высоким температурам. Измерения времени жизни дырок в ряде этих кристаллов приводит к независимому подтверждению наличия захвата при низких температурах. Наблюдаемая ширина импульсов дрейфа на экране осциллографа (которая соответствует по времени примерно 10 *мксек* при низких температурах) устанавливает верхний предел времени, в течение которого носители захватываются в результате единичного процесса.

Процессы, которые приводят к уменьшению дырочной подвижности ниже 90° К, по-видимому, влияют на ее температурную зависимость выше 160° К в кристаллах с более низким удельным сопротивлением. Отсюда следует, что уравнения $\mu_p = (2{,}3 \pm 0{,}1) \cdot 10^9\, T^{-2{,}7 \pm 0{,}1}$ и $\mu_n = (2{,}1 \pm 0{,}2) \cdot 10^9\, T^{-2{,}5 \pm 0{,}1}$, выведенные на основе анализа экспериментальных точек для более чистых кристаллов *n*- и *p*-типа соответственно, по-видимому, лучше всего представляют дрейфовую подвижность в интервале рассеяния решеткой. По неясным еще причинам разброс значений электронной подвижности примерно вдвое больше, чем вычисленная авторами возможная ошибка эксперимента.

Кривые зависимости σ от T линейны в логарифмическом масштабе в значительном интервале температур (см. фиг. 5). По-видимому, концентрация основных носителей постоянна в этом интервале, и изменение удельной электропроводности соответствует изменению подвижности основных носителей [$\sigma(T) = ne\,\mu(T)$]. Из результатов измерения удельного сопротивления кристаллов наиболее высокого сопротивления *n*- и *p*-типа соответственно можно сделать вывод, что $\mu_n \approx T^{-2,5}$ и $\mu_p \approx T^{-2,7}$ в полном согласии с результатами, найденными по методу дрейфа.

Несмотря на то, что дрейфовые подвижности при 300° К, равные 1350 $\pm$ 100 для электронов и 480 $\pm$ 15 для дырок, довольно хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами Принса [4], найдены иные температурные зависимости[2]). Результаты

[1]) Аналогичное объяснение некоторых результатов измерения дрейфовой подвижности в германии было предложено Лоуренсом [3].

[2]) Принс нашел, что $\mu_n \approx T^{-1,5}$ и $\mu_p \approx T^{-2,3}$ по сравнению со значениями $\mu_n \approx T^{-2,5}$ и $\mu_p \approx T^{-2,7}$, опубликованными в настоящей работе. Расхождения, вероятно, в значительной степени обусловлены различием в чистоте исследованных кристаллов.

измерения удельной электропроводности (и дрейфа) согласуются с результатами Морина и Майта [5] в случае электронов ($\mu_n \approx T^{-2,6}$), но расходятся в случае дырок ($\mu_p \approx T^{-2,3}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Haynes J. R., Shockley W., *Phys. Rev.*, 81, 835 (1951).
2. Prince M. B., *Phys. Rev.*, 91, 271 (1953); Van Roosbroeck W., *Phys. Rev.*, 91, 282 (1953).
3. Lawrence R., *Phys. Rev.*, 89, 1295 (1953).
4. Prince M. B., *Phys. Rev.*, 93, 1204 (1954).
5. Morin R. J., Maita J. P., *Phys. Rev.*, 96, 29 (1954); см. сб. «Электрофизические свойства германия и кремния», стр. 122. Издательство «Советское радио», 1956.

ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ [1])

Пол, Пирсон

Изменение удельного сопротивления монокристаллов кремния высокой чистоты было измерено в области собственной проводимости в зависимости от гидростатического давления. Результаты эксперимента объясняются уменьшением ширины энергетического разрыва между зоной проводимости и валентной зоной при приложении давления.

Изменение удельного сопротивления кристаллов кремния в зависимости от гидростатического давления ранее было описано Бриджмэном [1]. Эти измерения были проведены при комнатной температуре на относительно загрязненных кристаллах *n*- и *p*-типа при давлениях до 30 000 *кг/см*^{2}. Удельное сопротивление обнаружило заметный гистерезис при приложении и последующем снятии давления, что вызвало трудности в определении собственного поведения кремния. Было совершенно необходимо измерить удельное сопротивление в зависимости от давления в области собственной проводимости более чистых образцов, поскольку они стали доступны. В настоящей статье дается описание подобных экспериментов при давлениях до 7000 *кг/см*^{2}.

Аппаратура

Аппаратура, использованная для создания давления, была подобна разработанной ранее Бриджмэном [2] и позволяла получать давление до 7000 *кг/см*^{2} при температурах до 350° при использовании азота, аргона или гелия в качестве газа, передающего давление. Давление измерялось манганиновым счетчиком. Бомба, в которой создавалось давление, погружалась в ванну с силиконовым маслом, температура которой могла контролироваться с точностью до 0,03° с помощью тиратронного регулятора. Изменение сопротивления, обусловленное температурными флуктуациями, было мало по сравнению с влиянием приложенного давления. Однако наблюдается временное изменение температуры при приложении давления, и это изменение будет иметь важное значение, если в образце может происходить длительный захват

[1]) Paul W., Pearson G. L., *Phys. Rev.*, 98, № 6, 1755—1757 (1955).

с постоянной скоростью. (Этот эффект и дальнейшие детали эксперимента см. в работе Пола и Брукса [3].) Измерения не начинались до тех пор, пока регулятор не устанавливал необходимую температуру и сопротивление образца не оставалось постоянным в течение 1 часа или более.

Исследованные монокристаллы n-типа имели при комнатной температуре удельное сопротивление 400 *ом·см*, и их проводимость становилась собственной при температуре около 130°. Контакты к кремнию были выполнены из золотой проволоки диаметром 0,25 *мм*. Кристаллы имели длину около 2 *см* и квадратное сечение со стороной 0,1 *см*. Через образцы пропускался ток в 5—20 *мка*. Замеры удельного сопротивления по потенциометрическому методу проводились как при увеличении, так и при уменьшении давления, причем были предприняты меры предосторожности, чтобы после каждого изменения давления вновь устанавливалось температурное равновесие.

Результаты

Удельное сопротивление ρ полупроводника с собственной проводимостью определяется уравнением

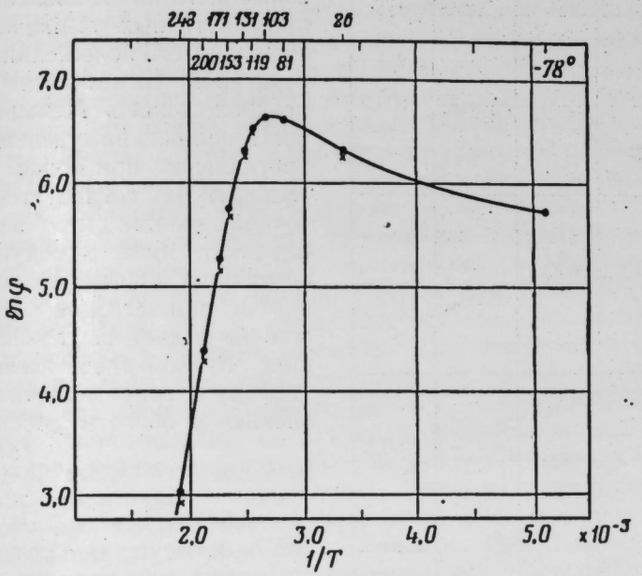
$$\rho = \frac{1}{e}\left(\frac{1}{\mu_e + \mu_p}\right)\frac{1}{2A}\exp\left(\frac{E_g}{2kT}\right),$$

где μ_e и μ_p — электронная и дырочная подвижности соответственно; E_g — ширина запрещенной зоны; A определяется соотношением $A = 2\pi kT/h^2\,(m_e m_p)^{3/4}$, где m_e и m_p — соответственно эффективные массы электронов и дырок. Если мы допустим, что эффективные массы не зависят от давления (что не совсем точно), тогда любые изменения собственной проводимости при данной температуре, по-видимому, являются результатом суммарного влияния изменения ширины запрещенной зоны E_g и подвижности носителей μ_e и μ_p. Последние обычно определяются из кривых удельного сопротивления при низких температурах в зависимости от давления для образцов n- и p-типа с малым содержанием примесей; в этом случае плотность носителей (одного типа) не зависит от давления, если носители образуются на мелких примесных уровнях[1]).

Экспериментальные результаты для образца кремния VI-270 суммированы на фиг. 1. Приведенные значения удельного сопротивления были вычислены из измеренных значений сопротивления

[1]) Невозможность ионизации мелких уровней под влиянием давления для германия аргументируется Полом и Бруксом [3].

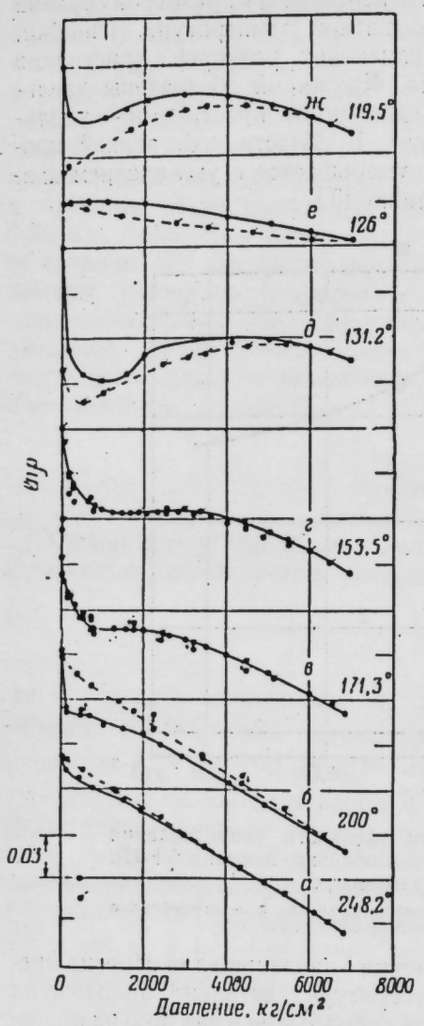
при высоком давлении и высокой температуре и из размеров образца при атмосферном давлении и комнатной температуре. Ошибка, обусловленная игнорированием изменения размеров кристаллов с давлением и температурой, мала. Кружками обозначены удельные сопротивления при нулевом давлении, крестиками — удельные сопротивления при 6000 *кг/см²*. В области собственной проводимости удельное сопротивление уменьшается с увеличением давления в противоположность германию [3].



Фиг. 1. Кривая зависимости удельного сопротивления от обратной температуры для образца кремния VI-270 при двух давлениях.

Удельное сопротивление измерялось в *ом·см*. ● — атмосферное давление; x — давление 6000 *кг/см²*.

Изменение удельного сопротивления с давлением для образца кремния VI-270 при различных температурах детально показано на фиг. 2; подобный характер изменения обнаружен и для других образцов n-типа того же удельного сопротивления. При наиболее высоких температурах, в области собственной проводимости, изменение удельного сопротивления по существу линейно и обратимо. Наклон кривой зависимости удельного сопротивления от давления в области высоких давлений незначительно уменьшается с понижением температуры, и начало «собственного» наклона перемещается к более высоким давлениям. При еще более низких температурах наблюдают небольшое общее изменение удельного сопротивления с давлением. Мы полагаем, что уменьшение удельного сопротивления



Фиг. 2. Кривые зависимости удельного сопротивления от давления для образца кремния VI-270 при различных температурах.

●—данные при повышении давления; ●— данные при понижении давления. Интервал по ординате в единицах $\ln\rho = 0{,}03$

Точки ● кривых при нулевом давлении имеют следующие значения $\ln\rho$: *а* — 3,03; *б* — 4,39; *в* — 5,27; *г* — 5,75; *д* — 6,29; *е* — 6,325; *ж* — 6,51.

с давлением при высоких температурах есть свойство, присущее самому кремнию и соответствующее уменьшению энергетического разрыва между зоной проводимости и валентной зоной. Наличие нерезкого излома на кривых зависимости удельного сопротивления от давления при промежуточных температурах и смещении его положения с температурой согласуется с этим предположением. Меньшая скорость понижения удельного сопротивления при более низких температурах согласуется с той точкой зрения, что материал содержит более высокую концентрацию примесных электронов и прилагаемое давление меньше влияет на их концентрацию. Равномерное уменьшение удельного сопротивления с давлением в области собственной проводимости дает $\left(\frac{\partial E_g}{\partial p}\right)_T = -1{,}5\cdot10^{-12}$ *эв см²/дина* при 250° при отсутствии каких-либо изменений подвижности.

Обсуждение

Однако при более низких температурах возможны некоторые аномальные явления. Точки, нанесенные на фиг. 2, представляют значения сопротивлений при условии, что температура после изменения давления вновь возвращается к своему равновесному значению. Изменение показаний манганинового счетчика со временем — единственный критерий этого повторного установления температурного

равновесия; проведенные ранее эксперименты на аналогичной аппаратуре с кристаллами германия, свободными от ловушек, дают дополнительные достоверные сведения о времени установления равновесия. Удельное сопротивление, определенное этим методом, при приложении давления сначала резко падает, затем следует параллельно оси абсцисс и, наконец, уменьшается за счет собственных свойств кристаллов. В этой области низких давлений при снятии давления также имеет место гистерезис. Далее, при фиксированных температуре и давлении могут происходить медленные изменения сопротивления со временем для кривых, полученных как при уменьшении, так и при увеличении давления. Для некоторых точек, нанесенных на графике, стрелкой указано отклонение электросопротивления от «первоначального значения». Удельное сопротивление после полного снятия давления обычно ниже, чем до эксперимента. Если температура остается неизменной в течение 1—2 час., то удельное сопротивление неуклонно возрастает до значения, близкого к ее значению до эксперимента.

Возможно, что эти явления гистерезиса и изменения сопротивления со временем вызваны изменениями в зависимости от давления общей плотности или плотности заполненных электронами глубоких ловушек [4] и временным изменением температуры, сопровождающим изменение давления. Если после каждого изменения температуры или давления можно было бы ожидать, что вновь устанавливается равновесие ловушек, то кривая зависимости удельного сопротивления от давления, полученная при низкой температуре, возможно, была бы обратимой, но не давала бы такого изменения электронной подвижности, которая следует из низкотемпературных экспериментов. Кристаллы *p*-типа, которые были исследованы до сих пор, также проявляют эффекты захвата, которые препятствуют определению изменения дырочной подвижности от давления. В самом деле, для определения изменения подвижности и поправки к результатам $\left(\frac{\partial E_g}{\partial p}\right)_T$ требуются кристаллы, свободные от ловушек, хотя последние можно при всех давлениях поддерживать заполненными соответствующим инфракрасным облучением. Возможно, что исследованные Бриджмэном кристаллы, которые дали широкие петли на кривой электросопротивление—давление, содержали ловушки и, вероятно, даже ловушки, возникающие от приложения давления.

Описанные эксперименты были проведены в атмосфере аргона, азота и гелия с незначительными отклонениями полученных результатов. Дополнительное исследование в изопентане при давлении 30 000 *кг/см²* при комнатной температуре, по-видимому, указывает на небольшое увеличение электронной подвижности с давлением, но эффекты захвата делают этот результат менее определенным. Однако такого резкого изменения в электронной подвижности,

какое было обнаружено для германия [3], не наблюдалось. Следует подчеркнуть, что эффекты захвата, маскирующие изменение подвижности, не играют важной роли при наиболее высоких температурах, так что уменьшение удельного сопротивления в этой области с давлением является истинным и вывод об уменьшении ширины запрещенной зоны с давлением может быть опровергнут лишь допущением невероятно большого увеличения подвижности носителей одного или обоих типов. Результаты, приведенные в настоящей работе, были проверены исследованием изменения края оптического поглощения от давления до 8000 *кг/см*^{2}. Наблюдается смещение края по направлению к более длинным волнам, или к меньшим энергиям; это смещение примерно той же самой величины, что и в описанных выше экспериментах [5]. Желательна дальнейшая проверка результатов путем исследования изменения холловской подвижности электронов и дырок от давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bridgman P. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 79, 142 (1951).
2. Bridgman P. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 72, 157 (1932); *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 82, 71 (1953).
3. Paul W., Brooks H., *Phys. Rev.*, 94, 1128 (1954).
4. Haynes J. R., Hornbeck J. A., *Phys. Rev.*, 90, 152 (1953).
5. Warschauer, Paul, Brooks, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 30, № 1, 54 (1955).

СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ [1]

Карлсон

Марганец действует в кремнии как донорная примесь, образуя уровень 0,53 + 0,03 *эв* от зоны проводимости. Коэффициент распределения марганца в кремнии равен примерно 10−5; это значение было определено методом радиоактивных изотопов и проверено электрическими измерениями. В кристаллах, выращенных из расплава по методу Чохральского, вследствие распада твердого раствора нельзя получить концентрацию электрически активного марганца больше 5·10^{14} атомов в 1 *см*^{3}. Более высокие концентрации можно получить путем диффузии марганца при 1200° и закалки. Марганец вводит в кристалл центры рекомбинации, что становится заметным уже при концентрации его 10^{12} атомов в 1 *см*^{3}. Изучение холловской подвижности при внешнем освещении и исследование времени жизни методом спада фотопроводимости показывают наличие электронных ловушек. Нагрев всего лишь до 200—300° приводит к распаду твердого раствора марганца в кремнии и к потере им электрической активности.

Введение

Легирование германиевых кристаллов примесными металлическими элементами, отличными от элементов III и V групп, дает интересные электрические и оптические эффекты. К этим эффектам относятся: более высокое удельное сопротивление кристаллов *n*- и *p*-типа ниже комнатной температуры по сравнению с нелегированными кристаллами, высокая фоточувствительность к инфракрасным лучам, закалка и захват носителей тока [1]. В настоящее время получают германий с концентрацией активных остаточных электрических примесей меньшей 10^{13} атомов на 1 *см*^{3}. Вследствие высокой чистоты германия в нем можно изучить даже сравнительно нерастворимые примеси. В германии были исследованы энергетические уровни, которые вносятся в зону запрещенных энергий более чем двадцатью элементами [2].

В настоящее время обычно получают кремний с концентрациями остаточных примесей более 10^{14} атомов на 1 *см*^{3}. Поэтому влияние введенных примесей гораздо труднее наблюдать в кремнии, чем в германии. Кроме элементов III и V групп и лития, энергетические уровни в кремнии были опубликованы до сих пор только для цинка [2], железа [3] и золота [4]. В этой статье рассматривается влияние марганца на свойства кремния.

[1]) Carlson R. O., *Phys. Rev.*, 104, № 4, 937—941 (1956).

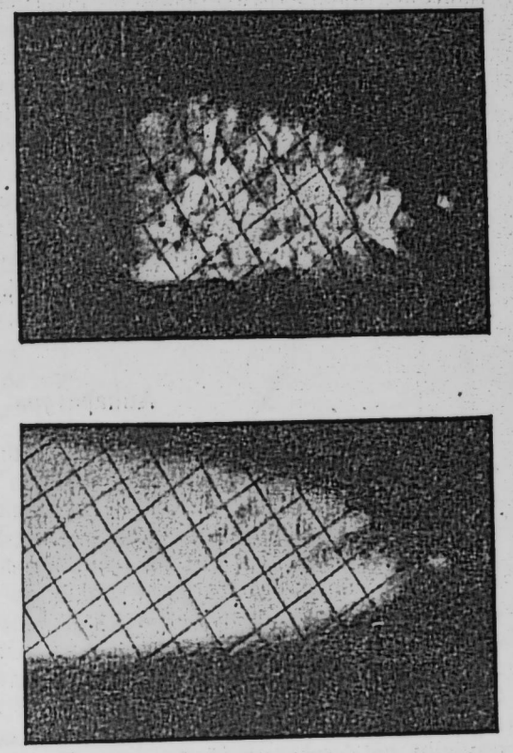
Получение кристаллов

Кристаллы, использованные в настоящем исследовании, были выращены из сверхчистого кремния фирмы «Дюпон», очищенного зонной плавкой. Кремний был обычно *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением от 50 до 100 *ом·см*, т. е. с концентрацией нескомпенсированных акцепторов (2—4) 10^{14} атомов в 1 $см^3$. Кристаллы с ориентацией (111) были вытянуты из расплава в кварцевых тиглях по методу Чохральского со скоростью вытягивания 0,4—2 *мм/сек* и со скоростью вращения 3—60 *об/мин*

В настоящем исследовании применялся марганец, полученный от фирмы «Джонсон и Маттей», корпорации «Электролитический марганец», и марганец фирмы «Джонсон и Маттей», очищенный в данной лаборатории зонной плавкой в лодочке из окиси алюминия. Марганец этих трех сортов дал по существу одинаковые результаты в легированных кристаллах кремния. Вудбэри и Тайлер [1] также нашли, что эти три сорта марганца дали одни и те же результаты в легированных кристаллах германия.

Чтобы установить влияние марганца на электрические свойства кремния, необходимо знать концентрацию марганца в кремнии. Для этого были выращены два кристалла при средних условиях роста (0,8 *мм/мин*) из расплава, содержащего, кроме обычного марганца, некоторое количество радиоактивного изотопа. Марганец-54 имеет период полураспада 310 дней и при распаде дает β- и γ излучения. Выращенный кристалл разрезали на пластины перпендикулярно оси роста и на пластинах вдоль кристалла измеряли γ-излучение. Концентрация марганца в кристалле, вычисленная на основании радиоактивности, соответствовала коэффициенту распределения, равному 10^{-5} во всем интервале содержания марганца в расплаве от $7 \cdot 10^{18}$ до $3\ 10^{20}$ атомов в 1 $см^3$. Значительный разброс результатов измерения был обусловлен большей частью статистическими ошибками в подсчете числа импульсов от γ-излучения. При концентрациях марганца в расплаве выше $3 \cdot 10^{20}$ атомов в 1 $см^3$ (0,5 атоми %) образец не был уже монокристаллическим, нормальный процесс сегрегации прерывался и наблюдалось резкое увеличение концентрации марганца в кристалле. Возможно, в кристалле имелись включения марганца, захваченные на фронте кристаллизации, которые выделились из расплава при охлаждении.

Наличие выделений марганца в кремнии обнаруживается путем изучения пропускания и двойного лучепреломления [5] с применением электронно-оптического преобразователя инфракрасного света. На фиг. 1 показана картина пропускания и двойного лучепреломления донного конца продольной пластины толщиной 1,8 *мм*, вырезанной из кристалла кремния, легированного 26 *мг* марганца. Перекрещивающиеся линии принадлежат электронно-оптическому преобразователю. Расстояние между линиями сетки соответствует 1,1 *мм* в кристалле. Из картины пропускания, приведенной на нижней фотографии, видно, что выделения образовались в той области, в которой на поверхности кристалла заметна волокнистость. Двойное лучепреломление, будучи значительно чувствительнее к неоднородностям, чем пропускание, указывает на внезапное появление напряжений ближе к затравочному концу, чем на картине пропускания. Концентрация марганца в том месте, где двойное лучепреломление указывает на выделения, составляет $4 \cdot 10^{20}$ атомов в 1 $см^3$ в расплаве и, следовательно, около $4 \cdot 10^{15}$ атомов 1 $см^3$ в кристалле. В других легированных кристаллах, выращенных в тех же условиях, эти явления были обнаружены методом пропускания и двойного лучепреломления в частях кристалла, соответствующих концентрациям марганца в расплаве от $2 \cdot 10^{20}$ до $4 \cdot 10^{20}$ атомов в 1 $см^3$.



Фиг. 1. Результаты исследования с помощью электронно-оптического преобразователя инфракрасного света продольной пластины из донного конца легированного марганцем кристалла.

Нижняя фотография получена в проходящем свете; маленькие пятна, по-видимому, являются выделениями марганца. Верхняя фотография показывает картину двойного лучепреломления и иллюстрирует напряжения в кристалле, обусловленные процессом распада. Расстояние между линиями сетки 1,1 *мм*.

Диффузионные образцы

Для получения образцов, пригодных для диффузионного насыщения, несколько кристаллов *n* и *p*-типа были выращены без вращения затравки. Эти образцы не обнаружили заметных изменений удельного сопротивления после выдержки в течение многих часов при 1200°, тогда как образцы, полученные из кристаллов, выращенных с вращением, показали заметные изменения удельного сопротивления.

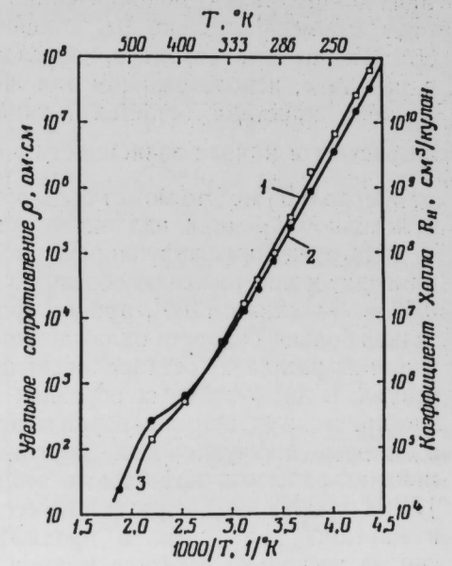
Один из образцов был электролитически покрыт радиоактивным марганцем из раствора $MnCl_2$ и помещен в кварцевую трубу, которая затем была эвакуирована и герметически закрыта. Чтобы марганец продиффундировал во внутреннюю часть образца, имеющего размеры $0{,}3\times0{,}3\times1{,}0$ *см*, образец нагревался в течение 24 час. при 1200°, после чего он был вынут, отшлифован и протравлен для удаления какого-либо поверхностного слоя марганца. Подсчетом импульсов от γ-излучения марганца-54 было обнаружено, что суммарная концентрация марганца в этом образце равна $1{,}5\cdot10^{16}$ атомов в 1 *см*^{3}. Дальнейшие шлифовка и травление показали, что образец является гомогенным. Эта концентрация, несколько большая 10^{16} атомов в 1 *см*^{3}, является приемлемым пределом растворимости [6] при 1200° для примеси, коэффициент распределения которой равен 10^{-5}. Коэффициент диффузии марганца в кремнии при 1200° должен быть более $2\cdot10^{-7}$.

Аппаратура

Для проведения измерений различных электрических и оптических свойств легированных образцов кремния в широком температурном интервале был сконструирован криостат. Для образцов *p*-типа или образцов с высоким удельным сопротивлением (размерами $0{,}3\times0{,}3\times1{,}0$ *см*) на отшлифованные концы электролитически наносилось золото или родий, а затем на боковых поверхностях образцов в четырех точках делались насечки с помощью алмазной пилы. Контакты токовых вводов к концам образца, покрытым электролитически, осуществлялись с помощью медных блоков, прижимаемых пружиной; контакты вводов, снимающих напряжение, в четырех боковых точках осуществлялись с помощью пружин из фосфористой бронзы. Для образцов *n*-типа с низким удельным сопротивлением контакты выполнялись с помощью золотой проволоки диаметром 0,12 *мм*, содержащей 1% сурьмы, путем пропускания искры между проволокой и областью, электролитически покрытой золотом. Все напряжения, включая то, которое приходится на стандартное сопротивление в последовательном соединении с образцом для получения определенного тока, измерялись вибрационным язычковым электрометром фирмы «Эпплайд физикс». Падение напряжения между концами образца всегда было меньше 1 *в*. Магнитное поле в настоящем исследовании создавалось электромагнитом Варнана с 101,6-миллиметровыми полюсными наконечниками и 50,8-миллиметровым зазором между полюсами. Опубликованные в настоящей работе результаты измерения были получены в поле напряженностью 6000 гаусс. Во внешней стенке криостата имелось кварцевое окно, так что можно было проводить исследования легированных образцов при внешнем освещении.

Электрические измерения

Марганец, введенный в расплав кремния *p*-типа, приводит к увеличению удельного сопротивления кристалла, выращенного из этого расплава. Если концентрация марганца в кристалле, определенная из концентрации марганца в расплаве и коэффициента распределения, равного 10^{-5}, больше концентрации остаточных акцепторов, то кристалл становится *n*-типа с почти собственным удельным сопротивлением. На фиг. 2 приведена кривая зависимости коэффициента Холла $R_н$ и удельного сопротивления ρ от обратной температуры для такого образца *n*-типа, в котором концентрация марганца равна около $5\cdot10^{14}$ атомов в 1 *см*^{3}, а концентрация акцептора — около $4\cdot10^{14}$ атомов в 1 *см*^{3}. Углы наклона $R_н$ и ρ указывают на существование глубокого уровня при 0,55 *эв*[1] от зоны проводимости. Холловская подвижность у этого образца изменяется с температурой пропорционально $T^{-2.2}$ и при комнатной температуре (300° К) равна 1100 *см*^{2}/*в·сек*. В других кристаллах, также первоначально обладавших проводимостью *p*-типа, обнаруживаются изменения, аналогичные изменениям в образце из описанного выше кристалла, с энергиями ионизации в интервале от 0,52 до 0,56 *эв*. Далее, ближе к концу, где концентрация марганца в кремнии лежит в пределах



Ф и г. 2. Удельное сопротивление и коэффициент Холла в зависимости от обратной температуры для легированного марганцем образца кремния *n*-типа. Образец № 284-J1 *n*-типа. *1* — $R_н$ (угол наклона соответствует 0,57 *эв*); *2* — ρ (угол наклона соответствует 0,54 *эв*); *3* — собственная область.

[1]) Наблюдаемый угол наклона кривой зависимости $R_н$ от $1/T$ должен быть скорректирован с учетом зависимости $T^{3/2}$ для плотности состояний возле дна зоны проводимости. Угол наклона кривой зависимости ρ от $1/T$ должен быть скорректирован с учетом этой зависимости ($T^{3/2}$), а также температурной зависимости подвижности, определенной из проводимости ($T^{-2,6}$).

$5 \cdot 10^{14}$—10^{15} атомов в 1 $см^3$, эти кристаллы становятся p-типа. Эти значения близки к концентрационному интервалу, для которого изучение двойного лучепреломления указывает на присутствие выделений марганца.

Если марганец вводится в расплав кремния n-типа, то удельное сопротивление выращенного кристалла возрастает, но вычисленная концентрация дополнительно введенных акцепторов составляет примерно только $^1/_{20}$ концентрации марганца в кристалле. Эти акцепторы, вероятно, обусловлены присутствием примесей в марганце, использованном для легирования. При сильном легировании кристалл остается n-типа, но удельное сопротивление возрастает и кривая зависимости ρ от $\frac{1}{T}$ дает энергию ионизации от 0,50 до 0,55 $эв$. Это может быть объяснено преобладанием доноров в исходном кремнии над акцепторными примесями в марганце [1].

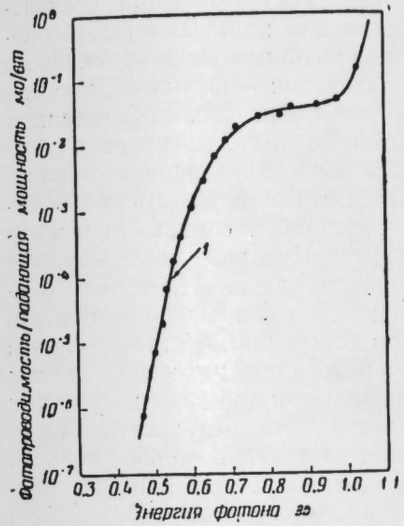
Марганец, продиффундировавший в образцы p-типа при 1200°, приводит к превращению образца в n-тип с уровнем, равным около 0,53 $эв$. Закалка с 1200°, при которой скорость охлаждения значительно больше скорости охлаждения кристалла в процессе выращивания из расплава, останавливает процесс распада через несколько секунд. В диффузионных образцах наблюдалось более 10^{15} атомов электрически активных доноров марганца в 1 $см^3$. В образцах n-типа, в которые диффундировал марганец при 1200°, не наблюдалось никаких заметных эффектов; в этом случае за период 24—64 час. [7] ни одна из акцепторных примесей III группы, присутствующая в марганце, не успевала продиффундировать в кремний более чем на несколько десятков микрон, так что никакого увеличения удельного сопротивления нельзя было ожидать. В связи с этим методы легирования и диффузионного насыщения обеспечивают хорошую взаимную проверку. Легирование кремния элементами III и V групп связано с затруднениями, возникающими вследствие их сравнительно больших коэффициентов распределения; в то же время другие металлические примеси, такие, как переходные элементы, хорошо оттесняются, так как их коэффициенты распределения меньше 10^{-3}. С другой стороны, при диффузионном методе быстро диффундирующие элементы, такие, как медь и железо, были бы неприятными примесями в легирующем материале.

Электрическое поведение марганца можно объяснить наличием донорного уровня при 0,53 $\pm$ 0,03 $эв$ от зоны проводимости, причем каждый растворенный атом марганца способен отдавать один электрон. Никаких других уровней не было найдено ни при легировании кремния марганцем, ни при диффузии его в образец.

[1]) Нагрев при 300° приводит к превращению образцов исходного нелегированного кремния n-типа с удельным сопротивлением около 75 $ом \cdot см$ в образцы p-типа с таким же удельным сопротивлением.

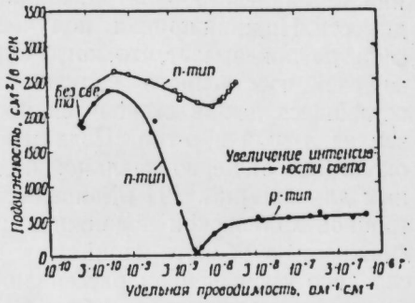
Оптические измерения

В нашей лаборатории Ньюменом была изучена фотопроводимость в инфракрасной области на нескольких кристаллах n-типа высокого удельного сопротивления; типичные результаты, полученные им, приведены на фиг. 3. Порог оптического возбуждения в интервале



Ф и г. 3. Спектр фотопроводимости легированного марганцем образца кремния n-типа с высоким удельным сопротивлением

Кристалл № 99 n-типа, температура опыта 196° К. *1* — наклон кривой определяет энергию термической ионизации.



Ф и г. 4. Эффективная холловская подвижность R_H/ρ в зависимости от удельной проводимости для легированного марганцем образца кремния n-типа с высоким удельным сопротивлением.

Удельная проводимость изменялась путем варьирования интенсивности падающего на образец света от лампы с вольфрамовой нитью, через германиевый или через кремниевый фильтр. Образец № 281-3А; T около 200° К; кремний, легированный марганцем. ● — кремниевый фильтр; ○ — германиевый фильтр.

примесной фотопроводимости (меньше 1,1 $эв$) достаточно хорошо соответствует энергии ионизации, найденной из температурной зависимости ρ и R_H.

Были проведены электрические измерения на нескольких образцах n-типа с высоким удельным сопротивлением при фиксированных низких температурах в условиях освещения. Источником света служила вольфрамовая лампа, сила света которой регулировалась силой тока, проходящего через нее. Свет фильтровался тонкой пластинкой германия или кремния, температура которой была равна температуре жидкого азота. При применении германиевого фильтра можно было возбудить лишь примесную фотопроводимость. Однако при применении кремниевого фильтра некоторое количество соб-

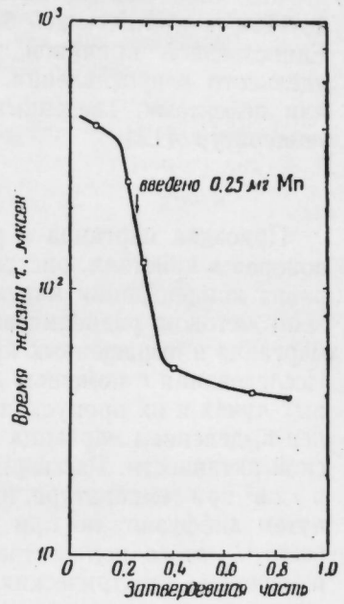
ственного излучения будет достигать легированного образца, так как порог поглощения для кремния вблизи края собственной полосы поглощения (около 1,1 *эв*) не резкий [8]. Таким образом, при применении кремниевого фильтра будет иметь место как собственная, так и примесная фотопроводимость. Типичные результаты для одного из образцов приведены на фиг 4, где холловская подвижность R_H/ρ отложена в зависимости от удельной проводимости $1/\rho$ образца. Верхняя кривая, полученная при применении германиевого фильтра, характерна для примесной фотопроводимости. Нижняя кривая, полученная при применении кремниевого фильтра, показывает, что, когда пары электрон — дырка образуются за счет собственного излучения, электроны захватываются, а оставшиеся дырки становятся носителями тока, превращая образец из *n*-типа в *p*-тип. Подвижность после конверсии составляет около 0,25 от первоначальной подвижности в соответствии с обычным для кремния [9] отношением дырочной подвижности к электронной холловской подвижности. Первоначальное повышение подвижности в области малой интенсивности света может быть обусловлено уменьшением рассеивания на заряженных примесях или большей гомогенностью образца при освещении. Установившаяся температура образца была несколько ниже для данных, полученных при применении кремниевого фильтра, чем для данных, полученных при применении германиевого фильтра. Эти результаты можно объяснить тем, что поперечное сечение захвата электронов больше, чем дырок. Интересно, что этот эффект захвата электронов в кремнии, легированном марганцем, противоположен эффекту захвата дырок в германии, легированном марганцем [1] Германий *p*-типа, легированный марганцем до получения высокого удельного сопротивления, превращается при собственном излучении в *n*-тип.

Измерения времени жизни

Одно из явлений, замеченных при легировании кремния марганцем, заключается в том, что марганец влияет на время жизни. На фиг. 5 представлен график изменения времени жизни вдоль кристалла *p*-типа, незначительно легированного марганцем. Время жизни измерялось по методу спада фотопроводимости. В первый момент легирования концентрация марганца в расплаве была $4 \cdot 10^{17}$ атомов в 1 $см^3$; если допустить, что коэффициент распределения равен 10^{-5}, то концентрация марганца в кристалле в момент легирования равна всего лишь $4 \cdot 10^{12}$ атомов в 1 $см^3$. Снижение времени жизни в части кристалла, выращенной до момента легирования, можно объяснить тем, что марганец продиффундировал из расплава в кристалл. Значения времени жизни, приведенные

на фиг. 5, взяты из начальных приблизительно экспоненциальных частей кривых спада фотопроводимости На кривых спада имеется длинный хвост для легированной части кристалла, что указывает на захват электронов (неосновных носителей). Амплитуду этого хвоста можно уменьшить путем увеличения интенсивности подсветки, но полностью устранить этот эффект подобным методом не удается.

В более сильно легированных кристаллах время жизни так коротко, что при измерении спада фотопроводимости наблюдаются только ловушки. Однако измерения, проведенные в интервале температур, позволяют установить различие между временем жизни и временной постоянной захвата. В одном кристалле *p*-типа Ваттерс и Людвиг [10] установили, что время жизни электронов равно 100 *мксек* при 300° К в нелегированной части кристалла, причем оно увеличивается с повышением температуры, в то время как в легированной марганцем части кристалла время спада фотопроводимости[1]) было 400 *мксек* при 300° и уменьшалось с повышением температуры. Метод дрейфа импульсов [12], в котором время жизни можно отделить от эффектов захвата, дал при 300° К 100 *мксек* в легированной части кристалла. В данной лаборатории Ваттерсом и Тафтом также наблюдались глубокие ловушки с временной константой при комнатной температуре около 100 *мксек* в легированном марганцем кремнии.



Фиг. 5. Изменение времени жизни вдоль кристалла кремния *p*-типа, легированного марганцем, по результатам измерения спада фотопроводимости.

Образец № 294 кремния *p*-типа.

Влияние термической обработки

Образцы были взяты из легированной области кристалла кремния первоначально *p*-типа, который был превращен в кристалл *n*-типа с высоким удельным сопротивлением путем введения марганца. После выдержки в печи при 300° в течение 30—40 мин. было найдено,

[1]) Из этих экспериментов не ясно, представляет ли это время спада фотопроводимости единичный или сложный процесс захвата (см. [13, 14]).

что образцы превратились в сильно выраженные кристаллы p-типа с удельным сопротивлением, сравнимым с удельным сопротивлением нелегированной части кристалла. Это превращение обусловлено, по-видимому, выделением приблизительно $5 \cdot 10^{14}$ атомов марганца в 1 $см^3$. Попытка показать путем измерения электрических свойств, что выделившийся марганец переходит обратно в раствор при нагреве до 1200° и последующей быстрой закалке, не увенчалась успехом. Единственной причиной этого могли быть побочные изменения удельного сопротивления, связанные с неизвестными примесями или дефектами, введенными в кремний при закалке с высоких температур [12].

Заключение

Присадка марганца к расплаву кремния приводит к введению доноров в кристалл, растущий из расплава. Концентрация доноров равна концентрации марганца в кристалле, как это было определено методом радиоактивных изотопов вплоть до концентрации марганца в выращенных кристаллах, равной $5 \cdot 10^{14}$ атомов в 1 $см^3$. Исследования с помощью двойного лучепреломления в инфракрасных лучах и их пропускания показывают, что этот предел обусловлен выделением марганца и, следовательно, потерей им электрической активности. Растворимость марганца равна около 10^{16} атомов в 1 $см^3$ при температуре, при которой марганец вводится в кремний путем диффузии; но при охлаждении до комнатной температуры всего $^1/_{10}$ этого количества остается в растворе и наблюдается при измерении электрических свойств. Марганец уменьшает время жизни и при определенных условиях действует как ловушка электронов. Нагрев всего лишь до 200—300° вызывает выделение марганца из кремния. Как в легированных, так и в диффузионных образцах кремния, содержащих марганец, был обнаружен только один донорный уровень при $0{,}53 \pm 0{,}03$ $эв$ от зоны проводимости.

Интересно поставить вопрос о том, не является ли марганец в кремнии примесью внедрения ввиду его сравнительно большого коэффициента диффузии и донорного действия. Для германия более вероятно, что марганец является примесью замещения, принимая во внимание два акцепторных уровня, которые он вносит в запрещенную зону германия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Woodbury H. H., Tyler W. W., *Phys. Rev.*, 100, 659 (1955); Newman, Woodbury, Tyler, *Phys. Rev.*, 102, 613 (1956).
2. Brooks H., Advances in Electronics and Electron Physics, vol. VII, p. 110, Academic Press Inc., New York, 1955.
3. Collins C. B., *Bull. Am. Phys. Soc.*, Series II, 1, 49 (1956).
4. Collins C. B., Carlson R. O., *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. II, 1, 127 (1956); Taft E. A., Horn F. H., *Phys. Rev.*, 93, 64 (1954).

5. Dash W. C., *Phys. Rev.*, 98, 1536 (A) (1955).
6. Hall R. N., частное сообщение; Thurmond C. D., Struthers J. D., *J. Phys Chem.*, 57, 831 (1953); Hodgkinson R. J., *Phil. Mag.*, 46, 410 (1955).
7. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., *J. Appl. Phys.*, 27, 544 (1956).
8. Dash W. C., Newman R., *Phys. Rev.*, 99, 1151 (1955).
9. Morin F. J., Maita J. P., *Phys. Rev.*, 96, 28 (1954).
10. Watters R. L., Ludwig G. W, *J. Appl. Phys.*, 27, 489 (1956).
11. Hornbeck J. A., Haynes J. R., *Phys. Rev.*, 97, 311 (1955); Haynes J. R., Hornbeck J. A., *Phys. Rev.*, 100, 606 (1955).
12. Gallagher C. J., *Phys. Rev.*, 100, 1259 (1955).

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЗОЛОТОМ[1]

Ньюмен

Была изучена фотопроводимость кремния *p*-типа, легированного золотом, при 20, 77 и 195° К. Примесная фотопроводимость зависит от температуры. Данные при 20 и 77° К указывают на процесс простой фотопроводимости, обусловленный одним примесным уровнем с границей фотоэффекта около 0,33 *эв*, данные при 195° К — на сложный спектр фотопроводимости, обусловленный несколькими примесными уровнями.

Тафт и Хорн показали, что золото действует как донор или как ловушка дырок в кремнии [1]. Из полученных ими данных по зависимости удельного электросопротивления от температуры они нашли, что энергетический уровень располагается на 0,33 *эв* выше заполненной зоны. Интересно определить, можно ли получить соответствующие результаты при изучении кривой фотопроводимости кремния, легированного золотом. Предварительные эксперименты Тафта показали наличие эффекта фотопроводимости при низких температурах[2].

Фотопроводимость измерялась с помощью обычной последовательной схемы соединения. В экспериментах с применением прерываемого света (13 *гц*) был использован термопарный усилитель Перкина — Эльмера с предварительным усилителем, имеющим высокое входное полное сопротивление. Для измерений постоянного тока был использован вибрационный электрометр. Во всем интервале, изученном в настоящей работе, фототоки были линейными в зависимости от напряжения и интенсивности освещения. Был применен монохроматор Перкина — Эльмера с призмой из CaF_2. Образцы монтировались в криостате, снабженном окном из NaCl. Освещение по их длине было в основном равномерным.

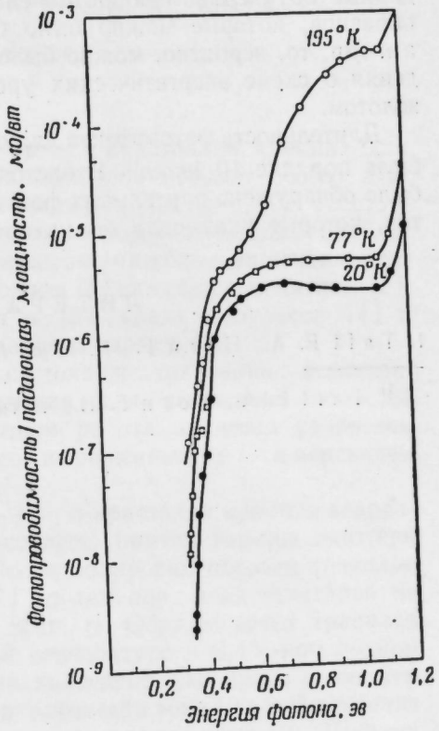
На фигуре показаны спектры фотопроводимости образца кремния *p*-типа, легированного золотом, при температурах жидкого водорода, жидкого азота и сухого льда. Этот образец при указанных температурах имел высокое сопротивление (выше 5 *Мом*). Приведенные кривые типичны для кривых, полученных на подобных же образцах, вырезанных из трех различных слитков, легированных

[1] Newman R., *Phys. Rev.*, 94, № 6, 1530—1531 (1954).

[2] Taft E. A., частное сообщение.

золотом. Кривые, построенные на основании данных, полученных при прерывании света, были нормализованы путем измерения постоянного фототока при определенной длине волны (0,8 *эв*).

Отчетливо видно, что спектр фотопроводимости разделяется на собственную область при энергиях примерно больше 1,1 *эв* и на примесную область ниже этого значения. Данные для 77 и 20° К можно, по-видимому, интерпретировать просто. Форма кривой при этих температурах предполагает процесс простой фотоионизации. Несколько не ясно, какую величину следует принять за значение длинноволновой границы фотоэффекта. Если по некоторой аналогии с собственной областью мы определим границу как энергию, при которой ответ составляет около 10^{-3} от значения, соответствующего горизонтальному участку кривой, то данные, приведенные в настоящей работе, дают энергию оптической активации 0,32—0,33 *эв* в соответствии с энергией, определенной из температурной зависимости.



Фотопроводимость кремния, легированного золотом, при 195, 77 и 20° К. Толщина образцов 2,5 *мм*; вычисленная концентрация золота $n_{Au} \approx 5\ 10^{15}$ атомов в 1 $см^3$.

Данные, полученные при температуре сухого льда, не могут быть объяснены так просто. Кривая примесной фотопроводимости, по-видимому, является наложением по крайней мере двух простых кривых фотопроводимости, причем первая из них соответствует границе фотоэффекта, найденной ранее ~0.33 *эв*, а вторая соответствует границе вблизи 0,7 *эв*.

Можно сделать предположение, что данные при температуре сухого льда указывают на присутствие второго донорного уровня золота примерно на 0,7 *эв* выше заполненной зоны Этот уровень будет иметь место только тогда, когда заполнен более низкий донорный уровень. Однако приближенное вычисление уровня Ферми по данным удельного сопротивления указывает на то, что

он располагается на донорном уровне 0,33 *эв* даже при температуре сухого льда. Если уровень Ферми при переходе от 195 к 77° К изменяется лишь незначительно, то, по-видимому, трудно объяснить эти данные в терминах модели двух уровней. В настоящее время мы не можем предложить ничего другого. Если бы имелись данные об удельном сопротивлении и оптических свойствах для образцов, которые можно было бы, легируя золотом, перевести в *n*-тип, то, вероятно, можно было бы получить более полные сведения о схеме энергетических уровней в кремнии, легированном золотом.

Длительность фотоэффекта для образцов, легированных золотом, была порядка 10 *мксек*[1]. В настоящей работе даже при 20° К не было обнаружено длительных фотоэффектов или закалочных эффектов, которые указывали бы на присутствие устойчивых ловушек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taft E. A., Horn F. H., *Phys. Rev.*, 93, 64 (1954).

[1] Taft E. A., Horn F. H., частное сообщение.

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ШИРИНЫ БАЗЫ В ВЫРАЩЕННЫХ *n — p—n*-КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ[1]

Фоулер, Левеск

Применение выращенных *n — p — n*-кристаллов кремния для изготовления полупроводниковых приборов придает особое значение необходимости точного измерения ширины базы, т. е. расстояния между эмиттерными и коллекторными переходами. Были опубликованы различные методы измерения ширины базы, включая зондирование базовой области тонким зондом [1] или световым пятном [2], определение критических частот α [3], спада импульсов [4] и расширения области пространственного заряда [5].

Описываемый здесь метод состоит в травлении выращенных *n — p — n*-кристаллов кремния для выявления областей эмиттера и коллектора. Настоящая работа является развитием работы Биллига и Дауда [6] по выращенным *p — n*-переходам в германии.

Пластинка выращенного *n — p — n*-кристалла кремния закреплялась в термореактивной пластмассе, причем выводы эмиттера и коллектора были свободны. После полировки образец травился в свежеприготовленном СР-4 [7] до тех пор, пока отчетливо не выявлялся эмиттерный переход (фиг. 1). Образец затем травился электролитически при комнатной температуре в 0,4%-ном водном растворе едкого кали, используя коллектор как анод, а эмиттер как катод. После травления при плотности тока 10 $a/см^2$ в течение 10—45 мин. выявлялся коллекторный переход (фиг. 2). Ширина базы проверялась путем осаждения титаната бария [8] на обоих переходах (фиг. 3).

В изученных элементах удельное сопротивление эмиттера было приблизительно в сто раз ниже удельного электросопротивления коллектора. Поэтому должно было бы иметь место большое различие в скорости травления у поверхности раздела база — эмиттер. Действительно, необходимо лишь легкое травление в СР-4, чтобы ясно выявить начало и конец переходной области база — эмиттер (фиг. 4).

В области эмиттера (см. правую часть фотографии на фиг. 1) выявилась полосчатая структура. Аналогичные структуры были

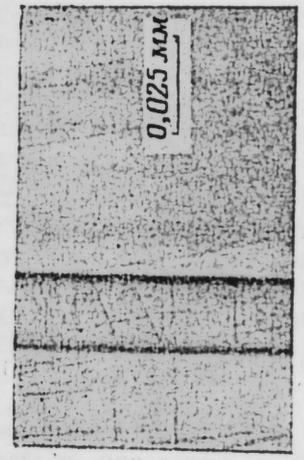
[1] Fouler A., Levesque P., *J. Appl. Phys.*, 26 № 5, 641—642 (1955).

описаны на германии [9]; они были связаны с резкими флуктуациями концентрации примеси. Это приводит к различной скорости травления что и дает наблюдаемую полосчатую структуру. Вообще полосчатая структура сильно меняется от одного кристалла кремния к другому и обычно полностью исчезает через несколько сотых миллиметра от поверхности раздела эмиттер — база.

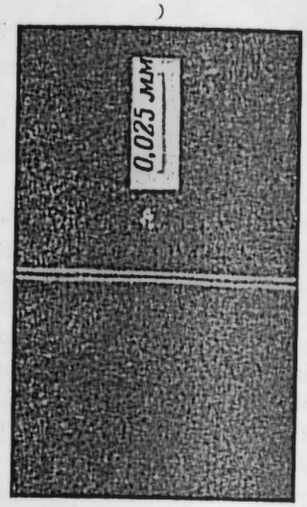
Исследованные в работе кристаллы были выращены Адамсом, Бориштейном и Стаубом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pearson, Read, Shockley, *Phys. Rev.*, 85, 1055 (1952).
2. Shive J. N., *Proc. Inst. Radio Eng.*, 40, 1410 (1952).
3. Pritchard R. L., *Proc. Inst. Radio Eng.*, 40, 1476 (1952).
4. Schaffner J. S., Swan, *J. Appl. Phys.*, 24, 1355 (1953).
5. Schenkel M., Statz H., *Proc. Natl. Electronics Conference*, 10 (1954).
6. Billig E., Dowd J. J., *Nature*, 172, 115 (1953).
7. Haynes J. R., Shockley W., *Phys. Rev.*, 81, 836 (1951).
8. Pearson G. L., U.S. Patent № 2669692, February 16, 1954.
9. Camp P. R., *J. Appl. Phys.*, 25, 459 (1954).



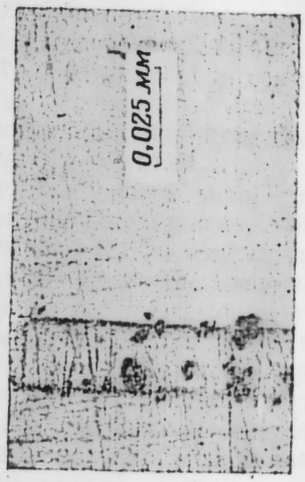
Фиг. 2. Ширина базы выращенного $n-p-n$-кристалла кремния.



Фиг. 4. Переходная область база—эмиттер в выращенном $n-p-n$-кристалле кремния (чувствительное окрашивание).



Фиг. 1. Эмиттерный переход выращенного $n-p-n$-кристалла кремния.



Фиг. 3. Титанат бария на переходах выращенного $n-p-n$-кристалла кремния.

ВЛИЯНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ[1]

Куртц, Кулин, Авербах

Плотность беспорядочно рассеянных дислокаций в кристаллах германия и кремния была измерена при помощи кривых отражения рентгеновских лучей и путем подсчета ямок травления. Данные, полученные при помощи этих двух методов, почти идентичны; плотность дислокаций установлена в пределе 10^4 —10^7 $см^{-2}$, причем время жизни неосновных носителей изменяется в зависимости от плотности дислокаций; связь между плотностью дислокаций и временем жизни можно выразить через эффективность рекомбинации на единицу длины дислокационной линии, $\sigma_R = 1/N_D\tau$, где N_D — плотность дислокаций, τ — время жизни. σ_R уменьшается с увеличением удельного электросопротивления германия, причем она выше для кремния, чем для германия той же чистоты.

Введение

Настоящая работа посвящена исследованию соотношения между структурным совершенством кристаллов германия и кремния и скоростью рекомбинации дырок и электронов [1]. Поскольку транзисторный эффект зависит от модулирующего влияния малого числа дырок в материале, в котором в основном проводимость осуществляется за счет движения электронов (или, наоборот, от модулирующего влияния малого числа электронов на движение положительных дырок), то скорость рекомбинации дырок и электронов является важным фактором, определяющим качество полупроводниковых приборов. Теоретическое значение среднего времени рекомбинации для германия составляет примерно 1 сек.; однако экспериментальные значения этой величины находятся в пределе 10^{-3}—10^{-6} сек. Полагают, что процесс рекомбинации ускоряется при наличии таких несовершенств в кристаллах, как дислокации, вакантные места, границы с малыми углами и примесные атомы, и что время жизни неосновных носителей в значительной степени уменьшается в присутствии этих дефектов.

Хотя и имеются некоторые доказательства того, что совершенство кристалла влияет на время жизни неосновных носителей,

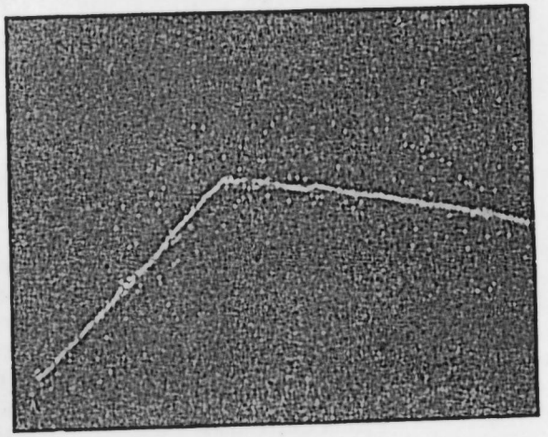
[1] Kurtz A. D., Kulin S. A., Averbach B. L., *Phys Rev.*, 101, № 4, 1285—1291 (1956).

однако все эти предшествующие исследования по своей природе носили качественный характер [2]. В настоящей работе дается количественная оценка влияния беспорядочно рассеянных дислокаций на время жизни неосновных носителей для германия с высоким и низким удельными электросопротивлениями и для кремния с высоким удельным электросопротивлением. Плотность дислокаций определялась методом подсчета ямок травления и методом кривых отражения рентгеновских лучей; оба метода дают идентичные результаты, хотя рентгеновский метод обладает некоторыми преимуществами. Было найдено соотношение между временем рекомбинации и числом структурных несовершенств кристаллов.

Методика эксперимента

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения плотности и распределения краевых дислокаций были приготовлены образцы монокристаллического германия. Образцы отбирались без определенной системы из кристаллов,

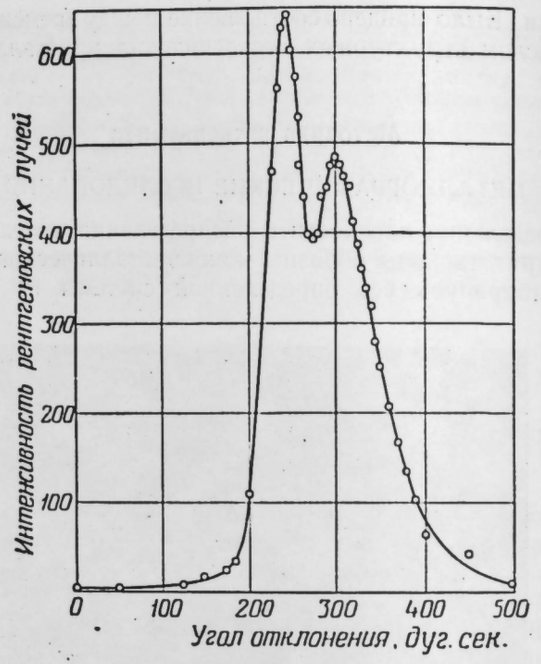


Фиг. 1. Граница с малыми углами в германии. Образец подвергнут электрополировке и травлению (темное поле. × 100). Площадь снимка при репродукции уменьшена приблизительно на 66%.

предоставленных различными фирмами, изготовляющими транзисторы, или выращенных в лаборатории, и вырезались в пределах точности 0,5° вдоль плоскостей (111) или (100) с использованием метода обратной съемки Лауэ. Ориентированные поверхности были

подвергнуты или механической полировке, или электрополировке и затем протравлены в СР-4[1] или суперокисловым травителем[2].

Фогель и др. [3] показали, что при соответствующем режиме травления появление ямок травления вызывается отдельными дислокациями, причем ямка травления возникает в том месте, где дислокационная линия пересекается с поверхностью. Наблюдаемые ямки травления либо беспорядочно рассеяны по всему кристаллу, либо сегрегированы с образованием границ с малыми углами.

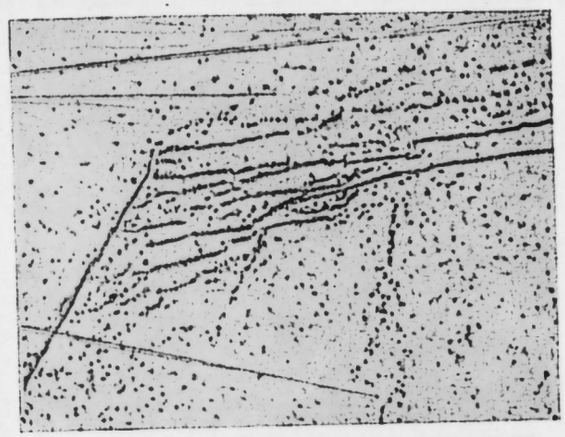


Фиг 2 Кривая отражения (111) при прохождении рентгеновского луча вдоль границы Дезориентация вдоль границы около 80 сек Интенсивность рентгеновских лучей дана в произвольных единицах.

На фиг. 1 показана микрофотография такой границы, а на фиг. 2 — кривая отражения рентгеновских лучей, снятая при зондировании границы рентгеновским пучком. Угловая дезориентация на границе, вычисленная по значениям расстояний между ямками травления вдоль границы, находится в соответствии с угловым расстоянием между диффракционными пиками, что свидетельствует, таким образом, о том, что каждая ямка травления представляет собой единичную дислокацию краевого типа. Измерения при помощи рентгеновских лучей описаны в следующем разделе. Необычные структуры были обнаружены в кристаллах в местах пересечения нескольких границ с малыми углами. Геометрия дислокаций около такого типичного пересечения показана на фиг. 3. Здесь отдельные

[1]) 50 ч азотной кислоты, 30 ч. уксусной кислоты, 30 ч. плавиковой кислоты и 1 ч жидкого брома

[2]) 1 ч. 48%-ной плавиковой кислоты, 1 ч. 30%-ной перекиси водорода, 4 ч. воды.



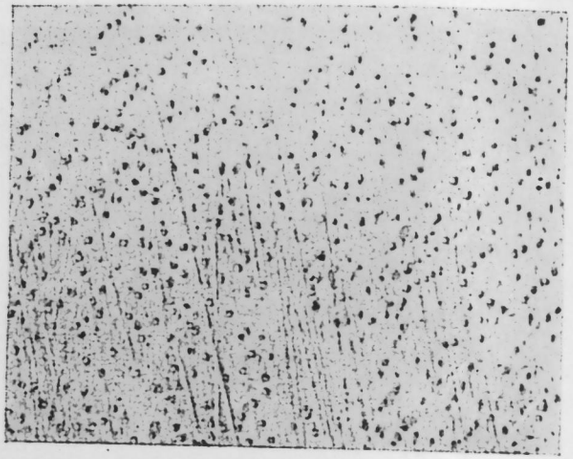
Фиг. 3. Геометрия дислокации вблизи пересечения границ с малым углом Образец подвергнут электрополировке и травлению ×100 Площадь снимка при репродукции уменьшена приблизительно на 66%.

границы, по-видимому, превращаются в многочисленные субграницы, чтобы компенсировать нарушения в кристаллографической ориентировке. Микрошлиф образца типичного кристалла с беспорядочно рассеянными дислокациями показан на фиг. 4.

Если допустить, что беспорядочно распределенные ямки травления возникают в местах выхода дислокаций, то плотность дислокаций может быть определена простым подсчетом числа ямок. Получаемые таким образом значения лежат в пределе от 10^4 дислокаций на 1 $см^2$ в наиболее совершенном материале до таких высоких значений, как 10^8 дислокаций на 1 $см^2$, в наиболее несовершенных кристаллах. При большом увеличении (×2000) обнаружено, что большие ямки травления заключают в себе более одной дислокации, причем этот эффект, по-видимому, становится более выраженным по мере возрастания плотности дислокаций. Согласно Томасу [1],

[1]) Thomas D, A., неопубликованные данные лаборатории «Белл телефон», 1953.

размеры ямки являются также функцией длины единичной дислокационной линии, расположенной ниже поверхности. Если дислокация краевого типа оканчивается в винтовой компоненте, длина последнего отрезка единичной линии краевого типа будет колебаться по величине. Если эта длина меньше глубины полностью развившейся ямки (несколько тысяч междуатомных расстояний), то такая ямка может оказаться по размерам меньше соседних.



Фиг. 4. Беспорядочно рассеянные дислокации в кристалле германия. Травление в СР-4 × 500. Приблизительная плотность 10^5 дислокаций на 1 $см^2$. Площадь снимка при репродукции уменьшена приблизительно на 66%.

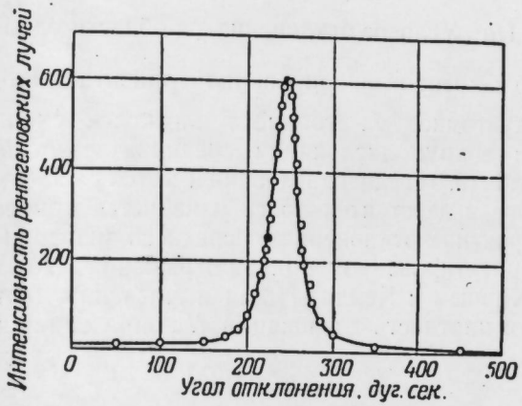
Поэтому важно при подсчете ямок травления включать также все подобные ямки. В настоящем исследовании наблюдалось, что форма ямки изменяется с изменением угла между дислокационной линией и поверхностью. По мере возрастания угла ямка становится мельче, место наибольшего углубления смещается относительно центра. При угле, большем примерно 30°, ямка исчезает. В итоге эти явления могут привести к более низким плотностям ямок травления, чем действительная плотность дислокаций.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Дарвин [4] показал, что для идеально совершенного кристалла ширина рентгеновской диффракционной линии очень мала. Для германия вычисленная ширина отражения (111) с $CuK\alpha_1$ должна составлять 15,6 дуговой сек., и только для некоторых кристаллов кривые отражения дают значения, приближающиеся к этой

величине. Однако наличие беспорядочно рассеянных краевых дислокаций вызывает образование локальных дезориентированных областей, которые диффрагируют под несколько различными углами [5], расширяя кривую отражения, исследование которой позволяет получить некоторую информацию о несовершенствах в кристалле.

Для получения кривых отражения был использован спектрометр для двух кристаллов, причем в первой позиции был помещен лучший из имевшихся германиевый кристалл. Оба кристалла



Фиг. 5. Типичная кривая отражения для германия. Излучение $CuK\alpha$. Интенсивность рентгеновских лучей дана в произвольных единицах.

устанавливались в параллельных положениях, и для наблюдения отражений (111) было использовано излучение $CuK\alpha$. Угловые измерения производились с точностью до 1 дуговой сек.; типичная кривая приведена на фиг. 5. Поверхности каждого кристалла тщательно полировались, затем травились на достаточную глубину для удаления наклепанного поверхностного слоя. Для исследования различных областей на поверхностях кристаллов применялся узкий рентгеновский пучок.

Специальное приспособление позволяло юстировать отражающие плоскости в вертикальном направлении. Установлено, что дополнительное расширение наблюдается, даже если относительное вертикальное отклонение составляет менее 5 дуговых мин. для среднего германиевого кристалла (полуширина около 30 дуговых сек.). Юстировка производилась на спектрометре каждый раз перед записью кривой. Экспериментальную кривую отражения необходимо было также корректировать на расширение кривой отражения от первого кристалла. Легко доказать [6], что поправка имеет следующий вид:

$$K = (\beta^2 - \Phi^2)^{1/2}, \qquad (1)$$

где K — истинная полуширина кривой отражения от второго кристалла, β — измеренная полуширина кривой отражения от второго кристалла, Φ — истинная полуширина кривой отражения от первого кристалла. Эта поправка относится либо к полуширине, либо к средней ширине, т. е. при e^{-1} от максимума. Подобные вычисления были использованы для корректировки значений K для естественного расширения кривой отражения от кристаллов.

Если дислокации располагаются беспорядочно со средним расстоянием между ними h, то плотность дислокаций N_D дается уравнением: $N_D = 1/h^2$. Угловое отклонение ψ в области одной дислокации относительно некоторой фиксированной ориентации равно $\psi = b/h$, где b — междуатомное расстояние в плоскости скольжения. Для всей области вокруг дислокации средняя дезориентация равна нулю, но около этого среднего значения имеется распределение ориентаций, которое в действительности измеряется кривой отражения. Наиболее вероятное отклонение от среднего значения можно определить из корректированной кривой отражения, что было использовано Гэем, Хиршем и Келли [7] для вычисления плотности дислокаций. Общая плотность дислокаций N_D определяется уравнением

$$N_D = K^2/9b^2. \qquad (2)$$

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Время жизни неосновных носителей было измерено путем определения скорости спада фотопроводимости в образцах известной геометрии. Этот метод был разработан Хэйнсом и Хорнбеком [8] и усовершенствован Стевенсоном и Кэйсом [9]. Образцами служили прямоугольные пластинки размерами $20 \times 4 \times 4$ *мм*. К двум концам припаивались контакты, четыре поверхности обрабатывались пескоструйным аппаратом или травились СР-4 [1]). Для создания в образце избыточных электронно-дырочных пар был использован источник прерывающегося света, который полностью освещал одну поверхность. Так как избыточная проводимость образца пропорциональна общему числу электронно-дырочных пар, избыточных по сравнению с равновесным значением, то определение временной зависимости удельной электропроводности дает скорость, с которой рекомбинируют дырки и электроны. Через образец пропускался постоянный ток, и изменение проводимости было использовано для определения изменения падения напряжения вдоль образца. После соответствующего усиления это падение напряжения

[1]) Граничные условия при решении уравнения диффузии для движения дырок и электронов определяются состоянием поверхности.

наблюдалось на осциллографе и регистрировалось время, необходимое для уменьшения амплитуды сигнала до половины ее первоначального значения. Затем вычислялось время жизни неосновных носителей [10].

Удельное сопротивление определялось по методу зондов, замеряющих напряжение. К концам образца припаивались омические контакты и пропускался постоянный ток. Затем измерялось падение напряжения через каждый миллиметр длины образца с применением микрозонда.

Результаты экспериментов и их обсуждение

СРАВНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ, ПОЛУЧЕННОЙ С ПОМОЩЬЮ КРИВЫХ ОТРАЖЕНИЯ, С ПЛОТНОСТЬЮ ДИСЛОКАЦИЙ, ОПРЕДЕЛЕННОЙ ПОДСЧЕТОМ ЯМОК ТРАВЛЕНИЯ

Плотности дислокаций, вычисленные на основе ширины кривых отражения (дифракционных пиков от (111)), сопоставлялись со значениями, полученными подсчетом числа ямок травления. Если определения по этим двум методам эквивалентны во всем интервале значений, тогда на диаграмме плотность ямок травления — плотность, определенная рентгенографически, должна быть прямая линия с наклоном в 45°.

Плотности дислокаций определялись обоими методами на одной и той же серии образцов германия: результаты определения приведены на фиг. 6. При низких плотностях дислокаций наклон экспериментальной кривой составляет 45°, но при более высоких плотностях метод ямок травления дает несколько более низкие значения, чем получающиеся при помощи рентгеновского измерения. Этого несоответствия надо было ожидать, поскольку тесно расположенные дислокации оказываются вне пределов разрешающей способности микроскопа, но они обнаруживаются рентгеновским методом. Кроме того, винтовые дислокации, которые связывают прямолинейные отрезки дислокаций краевого типа, по-видимому, выявляются при применении травления, поскольку они стремятся к некоторому расширению. Это также может привести к более низким значениям числа ямок травления по сравнению с результатами рентгеновских измерений.

Следует заметить, что только те дислокационные линии, которые пересекают поверхность при сравнительно малых углах (меньших 30°) относительно нормали к поверхности, приводят к появлению видимых ямок травления. Можно вычислить приблизительное соотношение между плотностью, определенной по методу подсчета ямок травления, и рентгеновской плотностью с учетом эффекта ориентации. Для данной плоскости (111) имеются двенадцать возможных ориентаций сингулярных линий (211) относительно полюса

(111). Сингулярные линии $(\bar{1}\bar{1}2)$, $(2\bar{1}\bar{1})$ и $(\bar{1}2\bar{1})$ ориентированы под углом 90° к полюсу (111). Сингулярные линии $(2\bar{1}1)$, $(21\bar{1})$, $(12\bar{1})$, $(\bar{1}2\bar{1})$, $(\bar{1}12)$ и $(1\bar{1}2)$ составляют углы в 62° с полюсом (111), в то время как сингулярные линии (211), (112) и (121) составляют угол около 19°. Таким образом, для сингулярных линий {211} только три из двенадцати могут дать ямки травления.

С другой стороны, можно допустить, что все эти дислокации приводят к расширению кривой отражения, причем доля такого



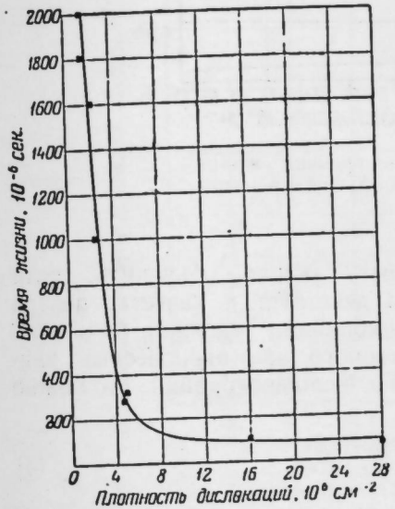
Фиг. 6. Сравнение плотностей дислокаций, определенных подсчетом числа ямок травления и рентгеновским методом.

расширения зависит от синуса угла между сингулярной линией и полюсом (111). Таким образом, чтобы определить общее расширение, необходимо сложить эффективные компоненты различно ориентированных дислокаций. Три сингулярные линии, расположенные под углом 90° к полюсу (111), дают полные компоненты, шесть, под углом 62° каждая, дают 0,85, в то время как три, под углом 19° каждая, дают 0,33. Таким образом, отношение плотности дислокаций, определенной по методу ямок травления, к плотности дислокаций, определенной рентгеновским методом, должно быть около $3/[3 + 6\,(0{,}85) + 3\,(0{,}33)]$, что составляет примерно одну треть. Этот результат также показан на фиг. 6. Из этой фигуры видно, что экспериментально полученная зависимость находится между линией, лежащей под углом 45°, и линией, соответствующей более низкому значению. Только одна серия дислокаций {211} была рассмотрена при этих вычислениях, но наблюдаемая корреляция указывает на то, что доля участия других видов дислокаций мала.

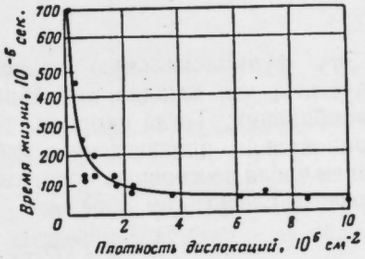
Из этого анализа можно сделать вывод, что рентгеновские измерения дают более воспроизводимые значения плотности дислокаций, и обычно этот метод и применялся в настоящем исследовании для количественного их определения. Однако, чтобы получить более полные сведения о распространении дислокаций в образце, были использованы оба метода исследования, дополняющие друг друга.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ПЛОТНОСТЬЮ ДИСЛОКАЦИЙ И ВРЕМЕНЕМ ЖИЗНИ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Экспериментальными данными установлено, что дислокации краевого типа оказывают значительное влияние на скорость рекомбинации дырок и электронов в германии и кремнии. Было получено соотношение между плотностью дислокаций, определенной из рентгеновских данных, и временем жизни неосновных носителей в образцах германия, состоящих из двух групп с различными



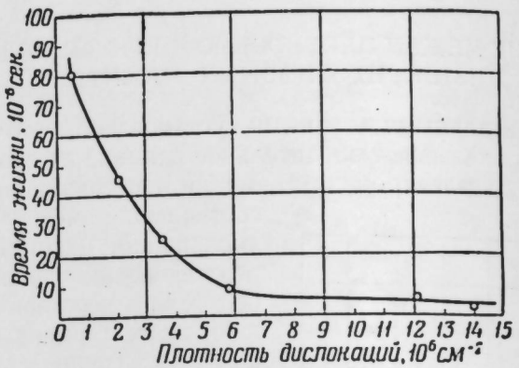
Фиг. 7. Зависимость времени жизни от плотности дислокаций для германия с высоким удельным электросопротивлением.



Фиг. 8. Зависимость времени жизни от плотности дислокаций для германия с низким удельным электросопротивлением.

величинами удельного электросопротивления. Время жизни в зависимости от плотности дислокаций для двух групп показано на фиг. 7 и 8; для германия n-типа с низким удельным электросопротивлением (3—5 *ом·см*) время жизни неосновных носителей колеблется от 700 *мксек*, что соответствует примерно $5 \cdot 10^1$ дислокаций на 1 *см*^{2}, до примерно 10 *мксек* для материала с 10^7 дислокаций на 1 *см*^{2}. Значения времени жизни для германия с высоким удельным электросопротивлением (30—40 *ом·см*) с такой же плотностью дислокаций

намного больше. Подобные результаты были получены для кристаллов кремния с удельным электросопротивлением порядка 40 *ом·см*; эти результаты приведены на фиг. 9. Данные указывают на гиперболическую зависимость между временем жизни и совершенством кристалла.



Фиг. 9. Зависимость времени жизни от плотности дислокаций для кремния.

Эту функциональную зависимость можно объяснить, если допустить, что каждая дислокация действует в качестве центра рекомбинации. Тогда скорость рекомбинации λ должна быть пропорциональна произведению избыточного над равновесным значением числа неосновных носителей на число дислокаций. Это можно выразить следующим образом:

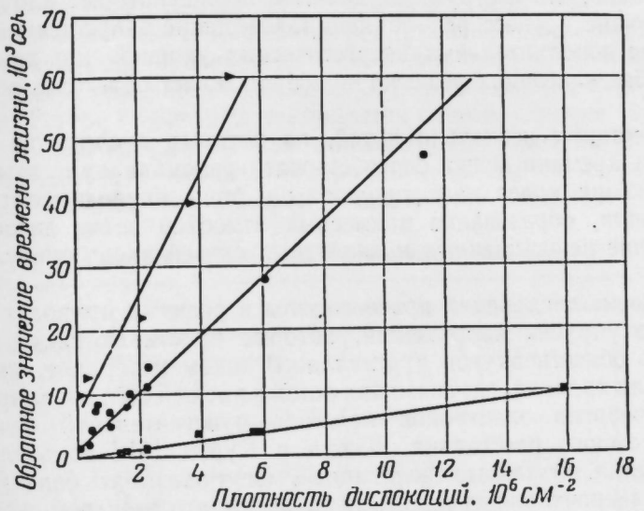
$$\lambda=\Delta P/\tau=\sigma_R N_D \Delta P, \qquad (3)$$

где ΔP — избыточное число неосновных носителей, N_D — число дислокаций, τ — среднее время жизни неосновных носителей, σ_R — коэффициент пропорциональности, соответствующий эффективности рекомбинации на единицу длины дислокации. Удельная эффективность рекомбинации есть, таким образом, $\frac{1}{\tau N_D}$. Зависимость $\frac{1}{\tau}$ от N_D должна поэтому выражаться прямой линией с наклоном σ_R. На фиг. 10 показана такая зависимость для германия и кремния; прямолинейный характер кривых, по-видимому, подтверждает истинность элементарной теории. Для всех этих образцов получаются сравнимые пределы плотностей дислокаций (10^5—10^7 дислокаций на 1 *см*^{2}), но наблюдаются колебания во времени

жизни в зависимости от удельного электросопротивления и от плотности дислокаций. Получены следующие значения σ_R:

Материал	σ_R, *см*$^{-1}$·*сек*$^{-1}$
Ge с высоким удельным электросопротивлением	$5{,}5\cdot10^{-4}$
Ge с низким удельным электросопротивлением	$3{,}5\cdot10^{-3}$
Si с высоким удельным электросопротивлением	$1{,}65\cdot10^{-2}$

Из этих данных видно, что σ_R для кремния много больше, чем для германия сравнимой чистоты. Они также указывают на значительное изменение σ_R от удельного электросопротивления германия.



Фиг. 10. Зависимость обратного значения времени жизни от плотности дислокаций.

■ — Ge с высоким удельным сопротивлением; ● — Ge с низким удельным сопротивлением; ▲ — Si с высоким удельным сопротивлением.

Так как σ_R есть эффективность рекомбинации на единицу длины дислокационной линии, то, по-видимому, единичная дислокация в германии с высоким удельным электросопротивлением оказывает значительно меньшее влияние на время жизни, чем в германии с низким удельным электросопротивлением. Это соответствует теории рекомбинации Шокли — Рида [10], которая предполагает значительные изменения времени жизни с изменением удельного электросопротивления. Установлено, напротив, что единичная дислокация в германии с низким удельным сопротивлением ока-

зывает более слабое влияние на время жизни, чем та же дислокация в кремнии. Следовательно, можно сделать вывод, что кремний с высоким временем жизни значительно труднее получить, чем германий.

РЕКОМБИНАЦИЯ НА ДИСЛОКАЦИЯХ КРАЕВОГО ТИПА

При рекомбинации дырка и электрон должны излучать энергию в форме света или тепловых колебаний. Подсчитано, что время рекомбинации для любого из этих процессов в совершенном кристалле дает время жизни порядка 1 сек. [1]. Так как измеряемые значения времени жизни лежат в интервале 10^{-5}—10^{-3} сек., то очевидно, что в структуре должны быть некоторые нарушения, ускоряющие процесс рекомбинации. Смещение запрещенной зоны, введение дополнительных энергетических уровней или изменения в способах колебания решетки — все это может облегчать рекомбинацию.

Существуют несколько путей, по которым дислокации в германии и кремнии могут способствовать рекомбинации: изменения в положении краев валентной зоны и зоны проводимости около дислокации, образование примесных атмосфер возле дислокации и внесение ненасыщенных ковалентных связей вдоль сингулярной линии.

Введение дислокаций краевого типа в решетку приводит к увеличению упругих напряжений, которые простираются на значительную область внутри кристалла. В таком материале, как германий или кремний, где связи являются в высшей степени направленными, энергия электронов является чувствительной функцией междуатомного расстояния. Кулин и Куртц [11] показали, что напряжения, вызванные дислокацией, могут оказывать большое влияние на энергию электронов. Они показали, что электрон стремится располагаться в сжатой области выше плоскости скольжения и что дырка также стремится пребывать на более высоких энергетических валентных состояниях в той же самой области. Таким образом, вдоль всей растянутой стороны плоскости скольжения дырки и электроны могут непрерывно переходить в низколежащие энергетические состояния и затем рекомбинировать через уменьшенный энергетический разрыв. Эффект расширения около дислокации двоякий: во-первых, вблизи сингулярной линии электроны и дырки могут находиться в непосредственной близости и, во-вторых, частота аннигиляции больше вследствие пониженной энергии, которая должна быть отдана в процессе рекомбинации. Следовательно, можно ожидать, что скорость рекомбинации будет больше в этом месте, чем в ненарушенной массе кристалла.

Вторым важным эффектом, связанным с дислокациями в германии и кремнии, является образование атмосферы примесных

атомов вдоль сингулярной линии. Из-за наличия напряженного поля дислокация будет взаимодействовать с другими источниками внутренних напряжений в кристалле. Так как энергия взаимодействия изменяется в зависимости от расстояния от центра дислокационного напряженного поля, то можно видеть, что растворенный атом будет испытывать силу, тянущую его к тому месту, где он может снять наибольшее напряжение. Коттрелл [12] показал, что энергию взаимодействия для растворенного атома радиуса $r_A = r(1+\varepsilon)$ в растворителе с атомным радиусом r можно выразить так:

$$V = 4/3\ G\varepsilon r^3 b(1+\nu\sin\theta/1-\nu R), \qquad (4)$$

где G — модуль сдвига, ν — отношение Пуассона, b — вектор Бюргерса, а R и θ — полярные координаты в плоскости дислокации. Приблизительные значения V можно определить, допуская, что атом примеси находится по соседству с дислокационной сингулярной линией. В этом случае R/b принимается равным единице. Эти вычисления были выполнены для примесей меди, никеля и железа, растворенных в кремнии и в германии; данные об энергиях для образования атмосфер Коттрелла приводятся в таблице.

Энергии образования атмосфер Коттрелла

Растворенный атом	Атомный радиус, r_A, Å	Германий		Кремний	
		$\frac{r-r_A}{r}$	V, эв	$\frac{r-r_A}{r}$	V, эв
Ni	1,24	0,019	0,04	0,05	0,12
Fe	1,26	0,033	0,07	0,07	0,15
Cu	1,28	0,05	0,12	0,08	0,18

Эти вычисления указывают, что имеется сила, тянущая к сегрегации; необходимо, однако, отметить, что было рассмотрено только упругое взаимодействие. При более полном изучении необходимо учесть влияние изменяющегося распределения электронов и перераспределения связей вблизи дислокации. Тем не менее некоторая сегрегация, по-видимому, существует вдоль сингулярной линии. Это также будет увеличивать рекомбинацию из-за образования локальных примесных уровней захвата в области, где плотность электронно-дырочных пар уже больше, чем в основной массе.

Образование атмосферы у дислокаций зависит от температуры. С повышением температуры растворенные атомы будут оставлять

дислокации и будут мигрировать через кристалл. Если тепловая энергия больше V, то можно полагать, что растворенные атомы равномерно распределены по всему кристаллу. При сравнительно быстром охлаждении с такой высокой температуры беспорядочное расположение примесей фиксируется вследствие пониженной подвижности растворенных атомов при низких температурах. Однако повторный нагрев до более низкой температуры, близкой к температуре выделения (где $T_E = V/k$), должен вызвать атмосферу.

Третье существенное нарушение — введение акцепторных уровней вдоль дислокационной сингулярной линии — недавно было детально рассмотрено Ридом [13]. Отсутствие атомной непрерывности, обусловленное дислокацией, приводит к образованию ненасыщенных связей из-за присутствия неспаренных свободных электронов. Эти электроны могут захватывать другие электроны с образованием свободной пары, понижая, таким образом, общую энергию и оставляя дислокацию отрицательно заряженной. Примесные атомы, собравшиеся вдоль сингулярной линии, также могут взаимодействовать с неспаренными электронами. Дебаевская структура вблизи дислокации по своей природе может воздействовать на это явление, поскольку требуемая тетраэдрическая связь в основной массе кристалла не является обязательной. Такие атомы, как атомы меди, которые ионизируются в основной массе кристалла (действуя обычно как акцептор в германии n-типа), могут образовывать атмосферу Коттрелла из существенно нейтральных атомов. При нагреве медь диспергируется по всему объему кристалла и снова ионизируется.

Влияние дислокаций на процесс рекомбинации, по-видимому, достаточно сложно. Однако все механизмы, рассматриваемые в настоящей работе, очевидно, действуют в одном направлении, т. е. увеличивают скорость рекомбинации дырок и электронов.

Выводы

Результаты настоящего исследования можно кратко свести к следующему.

1. Плотность беспорядочно распределенных дислокаций в германии и кремнии была измерена с помощью кривых отражения рентгеновских лучей и путем подсчета числа ямок травления. Результаты, полученные на основе применения этих двух методов, идентичны. Установлено, что плотность дислокаций лежит в пределах 10^4—10^7 $см^{-2}$.

2. Изменения плотности дислокаций приводят к большим изменениям времени жизни неосновных носителей. Время жизни τ связано с плотностью дислокаций N_D через удельную эффективность

рекомбинации $\sigma_R = 1/N_D\tau$. Было найдено, что σ_R уменьшается с увеличением удельного электросопротивления германия и оно больше для кремния, чем для германия той же чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shockley W., Electrons and Holes in Semiconductors, D. Van Nostrand Co., New York, 1950.
2. Pearson, Read, Morin, *Phys. Rev.*, 93, 666 (1954).
3. Vogel, Pfann, Corey, Thomas, *Phys. Rev.*, 90, 489 (1953).
4. James R. W., Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, G. Bell and Sons, London, 1950.
5. Heindenreich R. D., Shockley W., Report on the Conference on Strength of Solids, Physical Society, London, 1948.
6. Taylor A., *Phil. Mag.*, 31, 339 (1941).
7. Gay, Hirsch, Kelly, *Acta Metallurgica*, 1, 315 (1953).
8. Haynes J. R., Hornbeck J. A., *Phys. Rev.*, 90, 152 (1953).
9. Stevenson D. T., Keyes R. J., *J. Appl. Phys.*, 26, 190 (1955).
10. Shockley W., Read W. T., Jr., *Phys. Rev.*, 87, 835 (1952).
11. Kulin S. A., Kurtz A. D., *Acta Metallurgica*, 2, 354 (1954).
12. Cottrell A. H., In Report on the Conference on Strength of Solids, Physical Society, London, 1948.
13. Read W. T., *Phil. Mag.*, 45, 7151 (1954).

ОСАЖДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ДИСЛОКАЦИЯХ В ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОМ КРЕМНИИ [1])

Мейбург

Мы провели серию термических обработок кремния и получили данные, которые указывают на осаждение примесей на дислокациях при нагреве кремния ниже 900°. Мысль о том, что примеси могут скапливаться на дислокациях ниже определенной критической температуры, была высказана в работе Коттрелла [1]. Та же идея была использована Куртцем и Кулином [2] для объяснения взаимодействия примесей с дислокациями в германии и Мейбургом [3] для объяснения взаимодействия дислоцированных атомов германия с дислокациями в германии.

Использованные монокристаллы кремния были вытянуты из кварцевого тигля. Удельное сопротивление кремния p-типа до термической обработки составляло приблизительно 8 *ом·см*. Образцы нагревались в высоком вакууме путем пропускания через них тока; влияние термической обработки определялось путем закалки и изучения изменения проводимости при комнатной температуре. Методика эксперимента была аналогична методике, использованной ранее для изучения термической обработки германия [3].

Всякие изменения проводимости σ при комнатной температуре можно связать главным образом с изменениями концентрации акцепторов N_A или доноров N_D. Так как проводимость равна

$$\sigma=(N_A-N_D)\,e\mu_p,$$

где e — заряд дырки, а μ_p — дырочная подвижность, то необратимые изменения σ могут соответствовать или непрерывному увеличению, или уменьшению концентрации или акцепторов, или доноров в образце в процессе термической обработки. В нашей экспериментальной аппаратуре удаление примесей из образца возможно лишь за счет испарения. Поэтому всякое наблюдавшееся необратимое изменение проводимости было результатом потери или акцепторов, или доноров.

Приблизительно при 1100°, а также около 1300° мы наблюдали необратимое увеличение проводимости образца p-типа, равное 100 и 25% соответственно. Тот факт, что это увеличение происходит при двух характеристических температурах, приводит к предположению о наличии в этом кристалле p-типа по крайней мере двух донорных примесей, которые могут испаряться из кремния.

[1]) Mayburg S., *Phys. Rev.*, 95, № 3, 838—839 (1954).

Мы нашли, что при нагреве образца выше и ниже 900° его проводимость при комнатной температуре соответственно увеличивается или уменьшается почти обратимо. При невысоких температурах термической обработки есть основание ожидать, что примеси n-типа будут собираться около краевых дислокаций, поскольку при взаимодействии между краевыми дислокациями и примесными атомами энергия поля напряжений может уменьшаться вокруг дислокации. Если образец обрабатывается при достаточно высокой температуре, то эти примеси термически возбуждаются, преодолевают энергетический потенциальный барьер дислокации и равномерно распределяются по всему кристаллу. Мы нашли, что проводимость образца падает вследствие компенсации этих примесей n-типа. Мы полагаем, что примеси p-типа, образующие, по-видимому, твердые растворы замещения, неподвижны. Если мы отожжем теперь кристалл при температуре ниже 900°, то термическая энергия примесей будет недостаточна, чтобы предотвратить их сегрегацию на дислокациях, и мы обнаружим, что проводимость возвращается к своему первоначальному или к несколько более высокому значению. Описанный выше цикл не является замкнутым, потому что невозможно нагреть образец до температур, близких к 1100°, без некоторого испарения примесей. Если бы не было вовсе испарения примесей, то их поток к краевым дислокациям и в обратном направлении был бы полностью обратимым процессом.

Основное сходство между конденсацией примесей и дислоцированных атомов германия на дислокациях в германии и конденсацией примесей на дислокациях в кремнии состоит в том, что критическая температура конденсации примесей на дислокации, равная для кремния 900°, соответствует температуре, при которой впервые можно наблюдать пластическую деформацию в кремнии. Аналогично температура, при которой дислоцированные атомы германия и примеси, подобные меди [4], выделяются на линиях дислокаций в германии, равна приблизительно 500°, что соответствует температуре, при которой пластическая деформация в германии становится заметной. Это соответствие подтверждает предположение, высказанное Зейтцем [5], о том, что блокирование дислокаций примесными атомами в германии и кремнии может быть доминирующим процессом, определяющим пластические свойства этих полупроводников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коттрелл А. Г., Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, 1957.
2. Kurtz A. D., Kulin S. A., *Acta Metallurgica*, 2, 354 (1954).
3. Mayburg S., *Phys. Rev.*, 95, 38 (1954).
4. Fuller, Struthers, Ditzenberger, Wolfstein, *Phys. Rev.*, 93, 1187 (1954).
5. Gallagher G. J., *Phys. Rev.*, 88, 721 (1952); Seitz F., *Phys. Rev.*, 88, 722 (1952); см. сб. «Германий», стр. 171—172, Издательство иностранной литературы, 1955.

ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ВСЛЕДСТВИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ [1])

Фуллер, Дитценбергер, Ханней, Бюлер

Известно, что термическая обработка вызывает изменение удельного электросопротивления германия [1]. Недавно было показано, что эти изменения по крайней мере частично связаны с присутствием меди [2]. Мы наблюдали аналогичные изменения удельного электросопротивления кремния; однако эти изменения обусловлены, по-видимому, другой причиной.

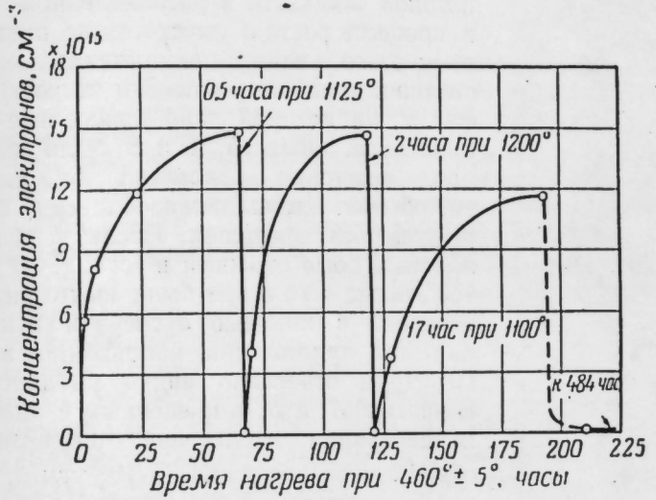
Явление обнаруживается в определенных монокристаллах Si, выращенных из расплава методом вытягивания [3]. При нагреве образцов таких кристаллов в течение нескольких часов в температурном интервале 350—500° часто наблюдается увеличение электронной проводимости (*n*-типа) или уменьшение дырочной проводимости (*p*-типа), соответствующее изменению концентрации носителей, на величину свыше $2 \cdot 10^{16}$ носителей. Эти изменения происходят в обратном направлении при нагреве при 1000° (или выше) в течение нескольких минут.

Скорость изменения концентрации носителей для данного образца Si зависит от температуры термической обработки, будучи максимальной при 440° ± 10°. Выше и ниже этой температуры скорость уменьшается с температурой. Типичная кривая показана на фиг. 1. В данном случае Si *p*-типа имел первоначальное удельное электросопротивление 25 *ом·см* и после 65 час. нагрева при 460° перешел в Si *n*-типа с удельным сопротивлением 0,47 *ом·см*. Как показано на фиг. 1, этот образец возвратился к своему первоначальному удельному электросопротивлению после нагрева при 1125° в течение 0,5 часа. Цикл оставался обратимым только при кратковременном высокотемпературном нагреве. После двухчасового нагрева при 1200° скорость изменения сопротивления при низкотемпературном отжиге стала меньше, а после 17-часового отжига при 1100° последующий отжиг при 460° в течение 500 час. не вызвал какого-либо существенного увеличения носителей. Последнему явлению, названному «стабилизацией», по-видимому, благоприятствует предшествующий низкотемпературный отжиг.

При промежуточных температурах (в интервале 500—1300°) изменение удельного сопротивления зависит от температуры отжига

[1]) Fuller C. S., Ditzenberger J. A., Hannay N. B., Buehler E., *Acta metall.*, 3, № 1, 97—99 (1955).

и предшествующей тепловой истории Si. Если кристалл Si привести в состояние с максимальной концентрацией электронов путем длительного нагрева, например при 460°, то затем при нагреве около 500° электронная концентрация монотонно уменьшается, асимптотически приближаясь к постоянному значению несколько выше первоначального. Если такой кристалл нагревать затем при 700°, то электронная концентрация сначала уменьшается, часто до своего



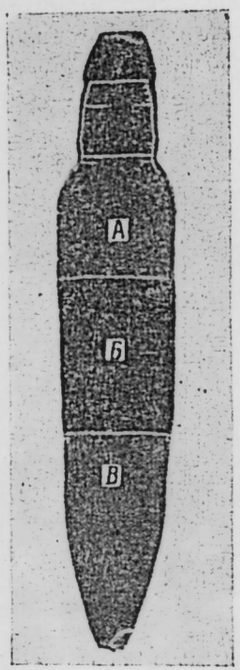
Фиг. 1. Увеличение концентрации электронов в кристаллах кремния, нагретых при 460° и окончательно стабилизированных путем длительного отжига при 1100°.

первоначального значения, а затем при дальнейшем нагреве увеличивается до некоторого промежуточного значения. В образцах Si, приведенных путем нагрева при высокой температуре к состоянию с минимальной электронной концентрацией, часто наблюдается увеличение числа электронов при последующем нагреве в температурном интервале 500—800°.

Описанные выше сложные изменения не зависят, по-видимому, от атмосферы, в которой проводят отжиг. Пока еще не установлена также роль поверхностных примесей. Изменения происходят в объеме кристалла и, по-видимому, не связаны с диффузией на большие расстояния. Как указано выше, мы не смогли установить определенной зависимости между концентрацией носителей и температурой

Наиболее существенные явления, наблюдаемые при термической обработке, связаны с изменением условий роста кристалла. В центральной части кристаллов, выращенных при нормальных условиях [3] и исследованных после 10—20 час. отжига при 460°, наблюдались небольшие изменения в концентрации носителей. На поверх-

ности оставался слой неизменного Si, причем глубина слоя изменялась приблизительно обратно пропорционально диаметру кристалла. Увеличение числа носителей в центральных частях кристалла также в общем обратно пропорционально диаметру.



Ф и г. 2. Фотография кристалла кремния (начальное сопротивление 25 *ом·см*) *p*-типа после термической обработки при 460° в течение 20 час. Части *А* и *В*, выращенные с вращением, имеют удельное сопротивление 0,4 *ом·см* *n*-типа. Часть *Б*, выращенная без вращения, остается без изменения.

Эти наблюдения указывают, что данное явление тесным образом связано с движением потоков жидкости в расплавленном кремнии в процессе роста. Существенным подтверждением этого является влияние вращения кристалла в процессе роста. Это иллюстрируется фиг. 2, на которой дано поперечное сечение кристалла. Области *А* и *В* были выращены при вращении кристалла со скоростью 100 *об/мин*. Центральная область *Б* была выращена без вращения. После выращивания кристалл был отожжен в течение 20 час. при 460°, после чего в нем были выявлены $p-n$-переходы с помощью суспензии титаната бария при приложении напряжения в 60 *в* [1]. Переходы отчетливо видны на фотографии. В частях *А* и *В*, выращенных с вращением, концентрация электронов при термической обработке возросла на $1{,}75\cdot10^{16}$ $см^{-3}$, а в части *Б*, выращенной без вращения, только на $4{,}4\cdot10^{14}$ $см^{-3}$. При промежуточных скоростях вращения глубина поверхностного слоя кристалла, который остается неизменным при отжиге при 475°, быстро увеличивается с уменьшением скорости вращения.

Причина описанных выше изменений удельного электросопротивления в настоящее время не выяснена. Очевидно, это явление непосредственно связано с процессом роста кристалла; однако для решения вопроса, вызывается ли оно дефектами решетки или примесями, или тем и другим вместе, необходима дальнейшая работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Theuerer H. C., Scaff J. H., *J. Metals*, 191, 59 (1951).
2. Fuller C. S., Struthers, J. D., *Phys. Rev.*, 87, 526 (1952).
3. Teal G. K., Little J. B., *Phys. Rev.*, 78, 647 (1950); см. сб. «Германий», стр. 42—49, Издательство иностранной литературы, 1955 г.

[1]) Пирсон, частное сообщение.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛА НА ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ [1])

Дэш

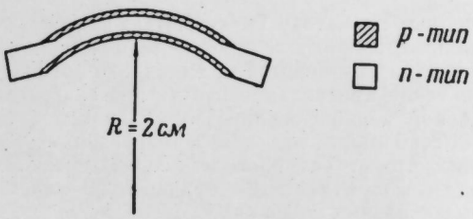
Кристаллы кремния, выращенные по методу Тиля—Литтля при определенных условиях, изменяют удельное сопротивление при термической обработке около 450°. При этом кристаллы становятся более сильно выраженными кристаллами *n*-типа. Если такие кристаллы изогнуть при 1100° и закалить, то в результате термической обработки при 450° оказывается, что деформированные области более стабильны, чем недеформированные. Это позволяет сделать предположение, что структурные дефекты задерживают возникновение носителей *n*-типа и могут являться причиной различного поведения образцов, выращенных в разных условиях.

Если кристаллы кремния, выращенные по методу Тиля—Литтля, нагревать в течение 1—50 час. при температуре порядка 450°, то обычно происходят большие изменения удельного электросопротивления [1]. При указанной выше термической обработке в большей части основной массы кристалла образуется число носителей *n*-типа порядка 10^{16} на 1 $см^3$. Это явление в основном обнаруживается в кристаллах, которые выращивались с вращением; слитки, выращенные без вращения, значительно более стабильны. Предполагают, что различие между этими двумя типами кристаллов вызвано изменениями скорости роста вращаемого кристалла, связанными с азимутальными неоднородностями температурного поля расплава. Очевидно, диффузия поверхностных примесей не вызывает изменений удельного сопротивления. Для кристаллов кремния, в которых наблюдается изменение удельного электросопротивления при термической обработке (для этого были использованы кристаллы, выращенные с вращением со скоростью 60 *об/мин*), было доказано, что пластическая деформация при высокой температуре изменяет эффект термической обработки настолько, что наиболее деформированные области становятся наиболее стабильными.

Для изучения влияния пластической деформации на эффект термической обработки образцы монокристаллического кремния в форме пластинок $3\times3\times25$ *мм* были изогнуты [2] при 1100° в атмосфере азота. Образцы помещались между двумя подогнанными друг к другу кварцевыми плитами (одна плита вогнута, а другая выпукла с нужным радиусом). Изгиб осуществлялся путем медленного сближения плит.

[1]) Dash W. C., *Phys. Rev.*, 97, № 2, 354 (1955).

Затем образцы быстро вынимались из печи и помещались на кварцевую плиту при комнатной температуре. Было обнаружено, что для предотвращения неоднородности удельного электросопротивления после изгиба необходимо быстрое охлаждение образцов. Концы изогнутого образца и область нейтральной плоскости в его центре были мало деформированы. Это было выявлено травлением образцов и изучением картины образовавшихся ямок травления. Было обнаружено, что удельное сопротивление пластинки, вырезанной из наиболее деформированной области, в пределах точности эксперимента такое же, что и удельное сопротивление пластинки, вырезанной из области вблизи нейтральной плоскости образца, если образец был быстро охлажден с температуры, при которой проводился изгиб, и не подвергался никакой дополнительной термической обработке.



Фиг. Упрощенная схема изогнутого образца кремния, термически обработанного при 450° в течение времени, достаточного для выявления p — n-границы между областями, испытавшими при изгибе большую и малую деформацию. В действительности полосы скольжения и другие неоднородности приводят к неровной границе между p- и n-областями.

Образец p-типа с первоначальным удельным сопротивлением около 15 *ом·см* изгибался до радиуса около 2 *см* и затем нагревался в течение 1 часа при 450° на воздухе. Исследование с помощью обработки титанатом бария или импульсного покрытия медью показало, что нейтральная область и концы стержня превратились в материал n-типа, причем картина примерно соответствовала картине ямок травления, выявленных до термической обработки. На фигуре показана схема расположения областей различного типа проводимости для образца после термической обработки при 450°. При дальнейшем нагреве в течение 1,5 часа при 450° весь образец переходил в n-тип проводимости. При полировке и повторном травлении была обнаружена примерно такая же плотность ямок травления и такое же их распределение. Исследования, проведенные на контрольных образцах при 450°, показали, что диффузия меди, имеющая существенное значение для германия [3], не имеет такого значения в этих экспериментах.

Подобные же качественные результаты были получены для образцов из нескольких различных слитков, изогнутых до различных радиусов в интервале от 1 *см* до 1 *м*. В общем было найдено, что чем меньше радиус изгиба (т. е. больше деформация), тем больше требуется времени для полного завершения превращения p-типа проводимости в n-тип. В настоящее время не установлено количественного

соотношения между радиусом изгиба и временем термической обработки, необходимым для получения заданного изменения концентрации носителей заряда. Такие сведения очень трудно получить из-за неоднородности деформации.

Эти эксперименты показывают, что присутствие структурных дефектов, возможно вакантных мест или дислокаций, задерживает возникновение носителей тока n-типа при термической обработке образца при 450°. Это позволяет сделать предположение, что различие в эффекте термической обработки для слитков, полученных с вращением и без вращения из одной и той же партии материала, может являться следствием различия числа структурных дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuller, Ditzenberger, Hannay, Buehler, *Phys. Rev.*, 96, 833 (1954).
2. Gallagher C. J., *Phys. Rev.*, 88, 721 (1952).
3. Fuller C. S., Struthers J. D., *Phys. Rev.*, 87, 526 (1952).

ЗАКАЛОЧНЫЕ ЦЕНТРЫ РЕКОМБИНАЦИИ В КРЕМНИИ [1])

Бемский

Измерение времени жизни неосновных носителей в кремнии *p*- и *n*-типа указывает на то, что закалка с температур выше 400° вносит центры рекомбинации. Энергия образования этих центров около 0,6 *эв*. Центры устраняются в процессе отжига при температурах, близких к температурам закалки. Энергия активации этого процесса около 0,8 *эв*.

Введение

Время жизни неосновных носителей в кремнии как *n*-, так и *p*-типа значительно уменьшается после нагрева до температуры выше 400° и быстрого охлаждения. Эти изменения обратимы в интервале температур 400—600°, так как после коротких циклов отжига вблизи температур закалки время жизни восстанавливается. В настоящей работе описываются результаты экспериментов по определению энергии активации образования центров рекомбинации. Было также исследовано устранение этих центров при отжиге в зависимости от времени и температуры. Из экспериментальных данных следует, что в кристалле возникают закалочные центры; этими центрами могут быть несовершенства, такие, как вакансии или некоторые неустановленные пока химические примеси.

Методика эксперимента

Образцы кремния в форме брусков размерами 0,25 × 0,25 × 2 *см* были вырезаны из монокристаллов с p — n-переходами, полученными методом изменения скорости роста. Переходы располагались посередине образцов, разделяя их на приблизительно равные *n*- и *p*-части. Образцы очищались травлением в СР-4 и горячей HNO_3 и промыванием в деионизированной воде. Далее образцы нагревались в танталовой лодочке в электрической печи излучения Хоскинса, которая находилась внутри трубы из плавленого кварца «витреосил». Труба и лодочка очищались в горячей азотной кислоте и в течение нескольких часов нагревались при 1300° в атмосфере азота. Закалка осуществлялась примерно за 1 сек. путем

[1]) Bemski G., *Phys. Rev.*, 103, № 3, 567—569 (1956).

выгрузки образцов из печи и сбрасывания их в этиленгликоль. При отжиге образцы охлаждались со скоростью 30 *град/мин* с температур выше 350°.

Время жизни измерялось методом «восстановления перехода», описанным ранее [1]. Отношение удельных сопротивлений на сторонах перехода поддерживалось равным по крайней мере 100 : 1, так что фактически измерялось время жизни на стороне с высоким удельным сопротивлением. В настоящей работе было исследовано шесть кристаллов; их удельное сопротивление на высокоомной стороне колебалось от 5 до 25 *ом·см*. Одни кристаллы были выращены с вращением [2], а другие — без вращения. На кристаллах с удельным сопротивлением до 300 *ом·см* одного типа проводимости были произведены измерения спада фотопроводимости [3]. Результаты показали, что поведение этих кристаллов при закалке и отпуске аналогично поведению кристаллов, содержащих p — n-переходы.

Результаты эксперимента

ЗАКАЛКА

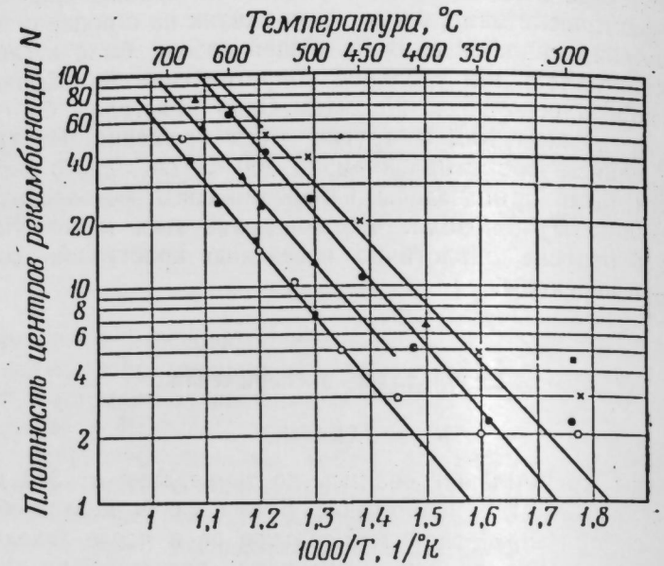
Образцы кремния нагревались до температур от 300 до 600° и закаливались, как описано выше. Время жизни на этих образцах измерялось при комнатной температуре до и после закалки. На фиг. 1 показаны типичные результаты, представленные в виде графика зависимости обратной величины времени жизни от $1000/T$, где T — температура нагрева под закалку. Согласно теории Холла [4], Шокли и Рида [5],

$$1/\tau \text{ пропорционально } N, \qquad (1)$$

где τ — время жизни, а N — плотность центров рекомбинации, введенных в данном случае при закалке. Результаты, изображенные на фиг. 1, отвечают выражению $1/\tau = Ce^{-E/kT}$. Из наклона кривой получаем энергию активации E при образовании центров рекомбинации равной примерно 0,6 *эв*. Было показано, что эти результаты не зависят от следующих трех факторов: 1) длительности нагрева под закалку в исследованных нами пределах (от 3 мин. до 5 час.); 2) предшествующей истории образца, т. е. образец, закаленный с 550°, после закалки с 500°, имеет такое же время жизни, как и образец, закаленный сразу с 550° (обратный порядок температур не дает такого результата); 3) наличия или отсутствия вращения кристалла в процессе выращивания.

Никаких изменений удельного сопротивления в закаленных образцах, выращенных без вращения, не было обнаружено. В образцах, выращенных с вращением, были обнаружены изменения

удельного сопротивления, подобные описанным Фуллером и др. [2]. Эти изменения, состоящие в введении 10^{14}—10^{15} доноров/см^3, были обусловлены не закалкой, а термическими процессами, происходящими в интервале температур 300—500°.



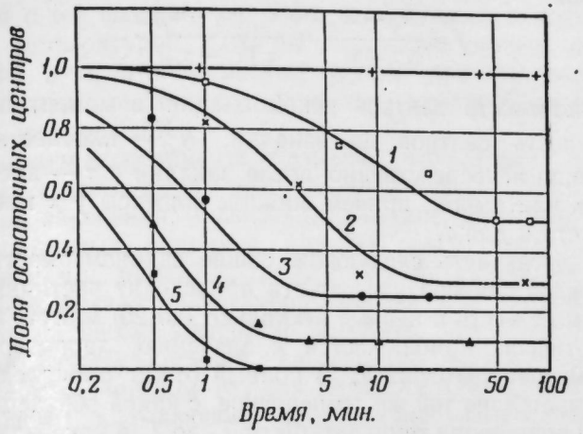
Ф и г. 1. Логарифмы обратной величины времени жизни $1/\tau$ в зависимости от $1000/T$.

Наклон дает энергию активации при введении центров рекомбинации. Плотность центров рекомбинации N дана в произвольном масштабе. Кристаллы, выращенные: ▲, ○—без вращения, $\rho_p = 20$ *ом·см*; ●—без вращения, $\rho_N = 13$ *ом·см*; ■—с вращением, $\rho_p = 3{,}9$ *ом·см*; ×—с вращением, $\rho_p = 5$ *ом·см*.

Бриджерсом были также проведены измерения эффекта Холла на образцах в форме мостиков. Эффект Холла в зависимости от температуры измерялся до и после закалки. В пределах точности эксперимента закалка не вызывает изменений эффекта Холла.

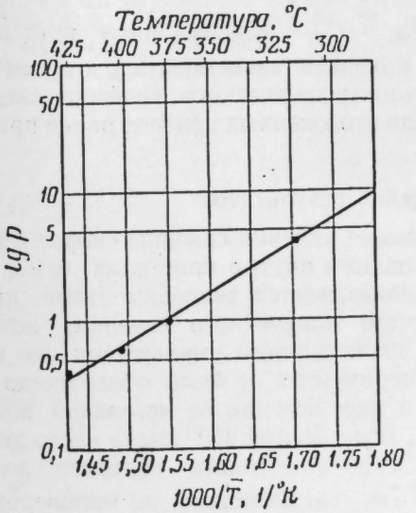
ОТЖИГ

Результаты экспериментов по исследованию отжига образцов, закаленных с температуры 450°, показаны на фиг. 2, где f — доля остаточных центров рекомбинации — нанесена в зависимости



Ф и г. 2. Доля остаточных центров рекомбинации в зависимости от времени и температуры отжига.

+ — отжиг при 210°; □ — отжиг при 280°; $f = 1 - 0{,}5\,(1 - e^{-t/10})$;
× — отжиг при 310°; $f = 1 - 0{,}7\,(1 - e^{-t/4})$;
● — отжиг при 370°; $f = 1 - 0{,}75\,(1 - e^{-t/4})$;
▲ — отжиг при 400°; $f = 1 - 0{,}9\,(1 - e^{-t/0{,}6})$;
■ — отжиг при 425°; $f = 1 - (1 - e^{-t/0{,}4})$.



Ф и г. 3. Логарифм временной константы p в зависимости от $1000/T$.

Наклон дает энергию активации при отжиге, равную 0,8 *эв*. Время измеряется в мин.

от температуры и времени отжига. Величина f определяется из соотношения

$$f=\frac{N_t-N_0}{N_Q-N_0}=\frac{\tau_Q(\tau_0-\tau_t)}{\tau_t(\tau_0-\tau_Q)}, \qquad (2)$$

где N_t — плотность центров рекомбинации в момент времени t, N_0 — плотность центров до закалки, N_Q — плотность центров рекомбинации непосредственно после закалки и τ — время жизни электронов или дырок, причем нижние индексы у τ имеют то же значение, что и для N.

Можно установить следующие общие закономерности отжига: 1) при каждой температуре отжига происходит частичный отжиг, который имеет место в первые несколько (до 20) минут, после чего f асимптотически приближается к значению, характерному для данной температуры отжига; 2) полный отжиг происходит только при приблизительно той же температуре, с какой образец был закален; 3) при повышении температуры от T_1 до T_2 в какой-либо момент в процессе отжига доля отожженных центров быстро изменяется, переходя от кривой, соответствующей T_1, к кривой, соответствующей T_2.

Из фиг. 2 следует, что экспериментальные точки можно довольно хорошо описать следующим уравнением:

$$f=1-\left[C_T\left(1-e^{-t/p_T}\right)\right], \qquad (3)$$

где p_T — временная константа, а C_T — максимальная доля отожженных центров. На фиг. 3 показана зависимость p от температуры отжига. Из этого полулогарифмического графика следует, что энергия активации для доли отожженных центров равна приблизительно 0,8 *эв*.

Обсуждение результатов

Мы полагаем, что наблюдаемые явления связаны скорее с некоторыми процессами, происходящими внутри кристалла, чем с диффузией от поверхности. Это доказывается экспериментами, проведенными на образцах большого поперечного сечения, которые после закалки травились до значительного уменьшения их поперечного сечения. В этих экспериментах не было обнаружено различия во времени жизни при перемещении от наружной поверхности кристалла к его центру. Если бы при 450° имела место диффузия извне, то коэффициент диффузии такого процесса должен был бы быть больше 10^{-4} *см*^{2}/*сек*, что возможно, но маловероятно.

При объяснении описанных выше явлений можно также исключить из числа возможных гипотез целый ряд внутренних процессов. Гипотеза влияния примесей, образующих вокруг дислокаций атмосферы, которые при нагреве и закалке могут рассасываться и действовать как активные центры рекомбинации, не согласуется с тем фактом, что доля отожженных центров увеличивается с температурой. Если бы устранение центров происходило вследствие того, что примесные центры притягиваются обратно к дислокациям, то температурная зависимость была бы противоположна наблюдаемой.

Результаты эксперимента указывают, что элементарный процесс, связанный с термическим возбуждением, не может объяснить наблюдаемые изменения. В частности, быстрое увеличение числа центров, устраняемых, например, при 400° после неудачного отжига в течение 16 час. при 370°, требует энергии активации около 5 *эв*. Эта энергия активации чрезмерно высока для термически возбуждаемого процесса. Интересно добавить, что явления, наблюдаемые при отжиге кремния, качественно аналогичны явлениям, обнаруженным Логаном [6] для германия. Отсюда следует вывод, что процесс, вызывающий наблюдаемые изменения, является, вероятно, сложным процессом, включающим взаимодействие между различными несовершенствами кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lax B., Neustadter S., *J. Appl. Phys.*, 25, 1148 (1954).
2. Fuller, Ditzenberger, Hannay, Buehler, *Acta Metall.*, 3, 97 (1955).
3. Stevenson D., Keyes R. J., *J. Appl. Phys.*, 26, 190 (1955).
4. Hall R. N., *Phys. Rev.*, 87, 387 (1952).
5. Shockley W., Read W. T., *Phys. Rev.*, 87, 835 (1952).
6. Logan R., *Phys. Rev.*, 101, 1455 (1956).

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ КРЕМНИЯ [1])

Доменикели, Ли, Номура, Стивенсон

Известно, что термическая обработка [1—5] даже при температурах порядка 300° в ряде случаев резко изменяет удельное сопротивление германия и кремния и что при этом часто может изменяться тип проводимости, приводя к явлению «термической конверсии». Для кремния [2—5] это явление достаточно сложно и установить общие «правила» невозможно. На основании уже известных данных можно сделать следующие выводы. В исходных кристаллах [2]), подвергнутых термической обработке при низких температурах (например, при 300° — 600°), почти всегда наблюдается изменение концентрации носителей в направлении к *n*-типу. По характеру зависимости от времени эти изменения похожи на ход «кривых намагничивания», и значения, соответствующие «насыщению», зависят от температуры обработки. Фуллер и др. [5] получили кривые, которые проходят через максимум, а затем спадают, следуя в дальнейшем параллельно оси абсцисс. При промежуточных температурах (800°) изменения концентрации носителей в исходных кристаллах происходят почти неизменно в направлении к *p*-типу, протекая в этом случае очень быстро и завершаясь при 800° обычно примерно в течение 15—30 мин. При высоких температурах (выше 1000°) изменения менее закономерны по своему характеру и могут происходить в обоих направлениях. Образцы, которые нагревались при 300 или 400° в течение нескольких десятков часов, возвращаются к почти первоначальному сопротивлению после примерно получасовой термической обработки при 800° или выше. Мы провели большое число экспериментов на многочисленных кристаллах, и наши результаты в основном согласуются с результатами Фуллера и др. [5], за следующими исключениями: 1) величина изменений концентрации при аналогичной термической обработке в наших кристаллах по крайней мере на один порядок ниже, чем в упомянутой работе [5]; 2) в одном исследованном нами кристалле, выращенном при медленном вращении (3/4 *об/мин*), были обнаружены

[1]) Domenicali C. A., Li C. H., Nomura K. C., Stevenson A., *Acta Metall.*, 5, № 2, 120—121 (1957).

[2]) Мы называем исходным кристаллом такой кристалл, который не получил никакой дополнительной термической обработки, кроме той, которая имеет место в процессе нормального роста кристалла.

значительно бóльшие изменения, чем в любом из других кристаллов, выращенных при более быстром вращении (12—20 *об/мин*); 3) если за длительной низкотемпературной обработкой следует короткая высокотемпературная обработка, то обычно наблюдается стабилизация образцов при значении $N_D - N_A$, почти совпадающем с первоначальной исходной концентрацией; 4) температура, при которой происходят наибольшие изменения в направлении к *n*-типу, составляет для наших кристаллов приблизительно 365° по сравнению с 420°, найденными исследовательской группой лаборатории фирмы Белл; 5) высокотемпературная обработка не обязательно постоянно стабилизирует удельное сопротивление; на практике использованный нами термин «стабилизация» имеет в виду лишь тот факт, что попеременная циклическая обработка при 400 и 800° не вызывает идентичной цикличности изменения $N_D - N_A$ в наших кристаллах. В общем, можно сказать, что детали поведения данного образца зависят от предшествующей термической обработки (включая ход охлаждения исходного кристалла), природы и концентрации химических примесей, метода выращивания кристалла, скорости вращения, распределения температуры в области поверхности раздела твердая фаза — жидкость в процессе роста и, возможно, от других факторов. Мы хотели бы предложить возможный механизм явления и модель структуры реального кристалла кремния, которая объяснила бы основные особенности влияния термической обработки на удельное сопротивление кремния.

Мы полагаем, что при обычных условиях выращивания кристаллов кремния методом вытягивания распределение температуры вблизи перемещающейся поверхности раздела твердая фаза — жидкость таково, что вызывает образование дендритных ветвей, которые распространяются в расплав и которые постепенно захватывают мельчайшие капли расплава. По мере продвижения основной поверхности раздела эти капли попадают в окружение кристалла и, таким образом, оказываются практически изолированными от основной массы расплава. Если капли очень малы, то действительная концентрация примеси внутри этой включенной в кристалл жидкости много выше, чем в основной массе расплава, вдали от поверхности раздела, поскольку растущий кристалл непрерывно оттесняет примесные атомы, не способные достаточно быстро диффундировать от поверхности раздела. Действительная концентрация в значительной мере зависит также от степени перемешивания, вызываемого конвекцией в расплаве, и т. д. Кроме того, размер и структурные детали дендритов, а следовательно, и включенных капель зависят от реальной степени переохлаждения в различных областях макроскопической поверхности раздела твердая фаза — жидкость. Когда жидкая капля затвердеет, захваченные примеси остаются в виде небольшого сильно загрязненного вкрапления или включения, которое, как мы полагаем, является причиной довольно

сложного поведения термически обработанных кристаллов кремния. Такое включение, по-видимому крайне нерегулярной формы (напоминает, например, снежинку или застывшую лаву), образует контактные поверхности высокого сопротивления с основным веществом или нормальной решеткой кристалла и ведет себя электрически так, как если бы оно было отделено от основной массы кристалла p — n-переходом.

Тогда включение, даже если оно само по себе обладает малым сопротивлением, будет вести себя практически как реальная пустота или полость в решетке кремния; и любой примесный атом, содержащийся внутри включения, не будет участвовать в общей проводимости. Однако включению (при термической обработке примеси во внешней оболочке) достаточно продиффундировать на очень короткое расстояние (возможно, на 5—10 параметров решетки), чтобы стать электрически растворенным и участвовать в общей проводимости. Следует ожидать, что каждое включение будет содержать несколько химических разновидностей примесей, которые будут распределены внутри включения очень сложным образом и крайне неравномерно, и что диффузия этих примесных атомов из включения будет протекать как внутри основного вещества кристалла, так и вдоль дислокационных трубок, или в крайних случаях — вдоль границ зерен. Состав жидкой капли может отвечать составу низкоплавкой эвтектики, так что даже при температурах значительно ниже точки плавления кремния, может иметь место продолжительная сегрегация примесей из решетки в остающееся еще жидким включение; это обстоятельство, конечно, еще более осложняло бы поведение кристалла при термической обработке. Ясно также, что наличие включений (эвтектических или другого типа) может сильно влиять на время жизни неосновных носителей и на природу и плотность различного рода ловушек.

Из работы Чалмерса и его сотр. [6—9] следует, что образование дендритов вызывается либо температурной инверсией, либо так называемым концентрационным переохлаждением. Кристаллографическая ориентировка поверхности раздела твердая фаза — жидкость, по-видимому, имеет второстепенное значение для образования дендритов. С другой стороны, захват жидких капель вызывается также образованием ступеней [7] на поверхности раздела; образование этих ступеней, без сомнения, определяется главным образом кристаллографической ориентировкой поверхности раздела и не требует переохлаждения. Недавно опубликованная работа [10], в которой рассматривается вопрос о форме поверхности раздела твердая фаза — жидкость в германии, иллюстрирует сложный характер этой подвижной границы. В работе Чалмерса указывается, что трудно обнаружить образование ступеней для направлений роста, близких к [123], при всех прочих равных условиях. Мы исследовали поведение при термической обработке кристалла кремния, выращенного в этом направлении, и нашли, что изменение почти на порядок меньше, чем для других направлений роста, даже если скорость вращения при выращивании кристалла с ориентировкой [123] была почти той же, что и для кристаллов, выращенных в других направлениях.

Принимая во внимание природу включений, присутствие нескольких различных примесей каждого типа с различными коэффициентами диффузии, а также вероятность того, что каждая разновидность может диффундировать двумя различными способами (объемная диффузия и диффузия вдоль дислокационных трубок), представляется вполне обоснованным ожидать, что изменение концентрации каждой разновидности примеси будет зависеть от времени обработки при фиксированной температуре по экспоненциальному закону, который выражается уравнением

$$\Delta N_D = N_D - N_D^i = F N_D^{Le}\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)\right]. \qquad (1)$$

Можно показать, что это выражение применимо для изотермической диффузии из сферического включения в неограниченную окружающую среду. В уравнении (1) N_D^i — начальная концентрация донорной примеси данной химической разновидности в исходном кристалле; F — часть (предполагается равной $\ll 1$) объема кристалла (в данной части кристалла), которая занята жидкими каплями непосредственно за перемещением основной поверхности раздела твердая фаза — жидкость; N_D^{Le} — эффективная концентрация примеси в жидкой капле; t — время, измеряемое от начала изотермической обработки; τ_D — сложная функция коэффициентов диффузии (объемной или вдоль трубок), формы и размера включения и т. д. Концентрация N_D^{Le} будет лежать между значениями для ненарушенной жидкости, находящейся далеко от поверхности раздела, и для граничного слоя, примыкающего к поверхности раздела; N_D^{Le} будет лежать ближе к значению концентрации у граничного слоя для более мелких капель и ближе к значению концентрации в ненарушенной жидкости для более крупных капель. Подобное выражение справедливо для каждой примеси и, вероятно, для каждого механизма диффузии, объемного или вдоль трубок.

Возможно, что образованием молекулярных групп из донорных и акцепторных атомов в жидкости [11] и последующим захватом жидкой капли можно объяснить явление почти полной компенсации или «аннигиляции» носителей, которое имеет место, когда за низкотемпературным длительным отжигом следует высокотемпературный кратковременный отжиг. Следует ожидать, что вращение кристалла или тигля в процессе роста будет приводить к увеличению объем-

ной доли F, поскольку, как указывает Чалмерс [6], в этом случае может наблюдаться возрастающая тенденция к более быстрому разрастанию дендритов. С другой стороны, увеличение скорости вращения должно улучшать перемешивание и поэтому должно приводить к меньшим значениям N_D^{Le}. Таким образом, общая тенденция к термической конверсии может сначала возрастать с увеличением скорости вращения, а затем понижаться, так что имеет место «наихудшая» скорость при прочих фиксированных условиях.

Наконец, мы можем отметить, что одним из усложняющих факторов при изучении высокотемпературной обработки является образование тонкой корки на образцах, которая при определенных условиях имеет противоположный тип носителей, чем основная масса кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuller C. S., Struthers J. D., *Phys. Rev.*, 87, 526 (1952).
2. Mayburg S., *Acta Metall*, 4, 52 (1956).
3. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., Hanvay N. B., Buehler E., *Acta Metall.*, 3, 97 (1955).
4. Tanenbaum M., Valdes L. B., Buchler E., Hannay N. B., *J. Appl. Phys.*, 26, 686 (1955).
5. Fuller C. S., частное сообщение.
6. Chalmers B., *Trans. AIMME*, 200, 519 (1954).
7. Tiller W. A., Rutter J. W., *Canad. J. Phys.*, 34, 96 (1956).
8. Bolling G. F., Tiller W. A., Rutter J. W., *Canad. J. Phys.*, 34, 234 (1956).
9. Elbaum C., Chalmers B., *Canad. J. Phys.*, 33, 196 (1955).
10. Billig E., *Proc. Roy. Soc.*, Ser. A, 235, 37 (1956).
11. Fuller C. S., Reiss H., *Phys. Rev.*, 100, 1806 (1955).

VII. РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ

ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ [1])

Данлэп, Бом, Маон

Диффузии ряда примесей в кремний были исследованы следующими методами: а) методом p — n-перехода [1] для сурьмы и бора; б) методом меченых атомов для сурьмы и золота; в) емкостным методом для золота. Емкостный метод основан на высокой энергии ионизации золота в кремнии [2]; когда золото диффундирует в кремний p-типа, возникает слой, который становится сильно изолирующим при температуре жидкого азота. Толщина изолирующего слоя определялась измерением емкости образца, на который было нанесено алюминиево-галлиевое покрытие. Измерения для указанных выше примесей были проведены в интервале 900—1300°. Сурьма и бор диффундируют относительно медленно. Их коэффициенты диффузии при 1100° равны примерно 10^{-13} и 10^{-12} *см*^{2}/*сек* соответственно. Энергия активации при диффузии составляет около 3,5 *эв*. Оба этих элемента, по-видимому, образуют с кремнием твердые растворы замещения. Золото, напротив, диффундирует относительно быстро и имеет коэффициент диффузии при 1100°, равный приблизительно 10^{-7} *см*^{2}/*сек*. Однако коэффициент диффузии для золота зависит от температуры в большей степени, чем для сурьмы и бора. Вследствие донорного действия золота в кремнии и большого коэффициента диффузии при 1100° можно постулировать, что золото образует с кремнием твердые растворы внедрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dunlap W. C., Jr., *Phys. Rev.*, 87, 615 (1952).
2. Taft E. A., Horn F. H., *Phys. Rev.*, 93, 64 (1954).

[1]) Dunlap W. C., Jr., Bohm H. W., Mahon H. P., Jr., *Phys. Rev.*, 96, № 3, 822 (1954).

ПОДВИЖНОСТЬ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В ГЕРМАНИИ И КРЕМНИИ[1])

Фуллер, Северинс

Показано, что в монокристаллах Ge и Si в температурных интервалах 150—600° и 360—860° соответственно литий мигрирует как одновалентный положительный ион. Была измерена подвижность Li^+ в кристаллическом Ge и Si в зависимости от температуры. Используя соотношение Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью, значения коэффициентов диффузии Li^+ (в $см^2/сек$) были найдены равными $D = 25 \cdot 10^{-4} \exp(-11\,800/RT)$ для Ge и $D = 23 \cdot 10^{-4} \exp(-15\,200/RT)$ для Si, что удовлетворительно совпадает с предварительно опубликованными результатами по термической диффузии Li^+. Обсуждается любопытное превращение типа проводимости в твердых растворах Li в Ge. Было также найдено, что медь в германии в температурном интервале 800—900° перемещается как положительный ион; полученные отсюда коэффициенты диффузии находятся в удовлетворительном согласии с предварительно опубликованными результатами.

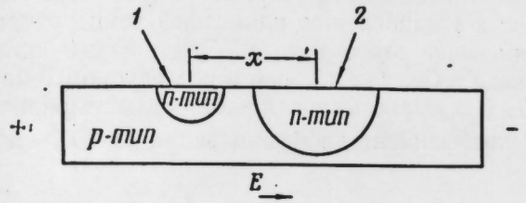
Введение

Как было показано ранее, литий диффундирует с большой скоростью в кристаллическом германии и кремнии, причем в этих полупроводниках он ведет себя как донорный элемент [2]. Коэффициент диффузии лития в этих элементах был определен методом измерения положения p — n-перехода [3]. Другой метод, отличающийся высокой точностью эксперимента и основанный на меньшем числе допущений, состоит в измерении подвижности ионов Li^+ при наложении электрического поля. Согласно теории, коэффициент диффузии D может быть определен из соотношения Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью. По направлению движения примесного иона в электрическом поле можно также определить знак заряда иона (в случае лития заряд будет положительным в соответствии с его донорными свойствами). Энергию активации при диффузии можно определить обычным путем по наклону прямой, выражающей зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной абсолютной температуры. В настоящей работе этот метод с успехом был применен для исследования диффузии Li в Ge и Si.

[1]) Fuller C. S., Severiens J. C., *Phys. Rev.*, 96, № 1, 21—24 (1954). Краткий отчет об этой работе впервые был опубликован в виде письма к редактору [1].

Теория

Основной принцип метода (фиг. 1) состоит в диффузии полусферического облака примесных ионов в полупроводник. Мы будем рассматривать такое облако ионов как «импульс», потому что оно подобно аналогичным импульсам, применяемым при измерении подвижности электронов и дырок по методу Хайнеса — Шокли [4][1]). Импульс примесных ионов вводится при температуре, обеспечивающей получение относительно высокой концентрации



Фиг. 1. Схема пластинки из полупроводника p-типа, на которой показано первоначальное положение импульса (малый полукруг) и импульс после миграции в поле E за время t (большой полукруг).

1 — первоначальный импульс Li; *2* — импульс Li после перемещения.

лития в растворе. Положение диффузионной области в полупроводнике определяется положением p — n-перехода. Затем на образец при данной температуре накладывается постоянное электрическое поле в течение определенного времени, после чего на основе нового положения p — n-перехода вновь определяется положение импульса, теперь уже менее концентрированного из-за термической диффузии.

Если общее дрейфовое смещение центра импульса есть x, то подвижность определится из соотношения $\mu = \frac{x}{Et}$, где t — время дрейфа в сек., E — напряженность поля в *в/см*. Коэффициент диффузии можно тогда получить из соотношения Эйнштейна, согласно которому $D = \left(\frac{kT}{q}\right)\left(\frac{x}{Et}\right)$, где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура и q — заряд иона. Так как величины T, x, E и t могут быть измерены с точностью до нескольких процентов, то этот метод позволяет довольно точно определить D. Сопоставляя результаты, полученные по этому методу, с результатами измерений при термической диффузии [3], можно доказать, что

[1]) На эту аналогию впервые указал авторам Шокли.

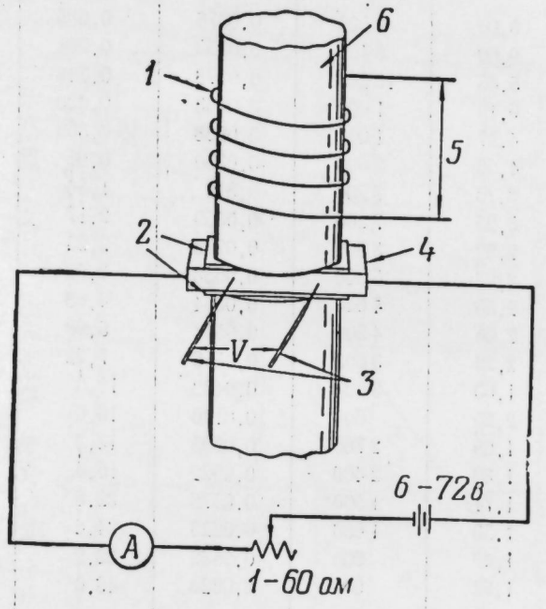
эти ионы удовлетворяют соотношению Эйнштейна, по крайней мере в пределах экспериментальных ошибок обоих методов.

Трудность метода заключается в том, что в результате термической диффузии импульсы становятся все менее концентрированными и поэтому их положение с течением времени определяется все менее точно. Поэтому желательно применять сильные поля, чтобы перемещать центр импульсов на достаточное расстояние (0,50 *мм* является достаточным для измерения с точностью 5%), прежде чем они в результате термической диффузии расплывутся настолько сильно, что будут возникать неточности в определении их положения. Рассмотрение этого вопроса с учетом растворимости также приводит к установлению наинизшей температуры, ограничивающей применение этого метода. Эти рассуждения особенно применимы к меди в Ge, для которой в исследуемом температурном интервале (800—900°) максимальная растворимость равна примерно $4 \cdot 10^{16}$ *см*$^{-3}$, а коэффициент диффузии велик ($3 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2}/*сек*).

Методика эксперимента для лития

Монокристаллы [5] Ge и Si (*p*-типа, так как Li является донором) с помощью алмазной пилы были разрезаны на пластинки размерами 17,71 × 2,5 × 1,52 *мм*. Затем образцы были всухую отшлифованы; в середине каждого образца было помещено по одному маленькому кубику (с ребром приблизительно 0,38 *мм*) металлического Li. Затем образцы вместе с кубиками из металлического Li нагревались в течение примерно 30 сек. в трубчатой печи в атмосфере гелия при температуре 800° ± 10°. При этой температуре большая часть лития вплавлялась в полупроводник, в результате чего образовывался богатый Li сплав; в то же время некоторая часть Li (примерно 10^{18} атомов на 1 *см*^{3}) диффундировала в решетку, образуя полусферическую диффузионную область. После этого кратковременного нагрева образцы быстро охлаждались на массивной стальной плите. Затем поверхность вновь шлифовалась и травилась для снятия поверхностных загрязнений. Травление полностью удаляло слой сплава, богатого Li, оставляя лишь точечную область глубиной около 0,0125—0,0250 *см* и диаметром около 0,050 *см*. Эта точечная область являлась центром полусферической диффузионной области, в которую продиффундировал Li и, следовательно, перевел ее из *p*-типа в *n*-тип. Далее путем осаждения титаната бария при обратном напряжении порядка 40 *в* [6] выявлялась граница *p* — *n*-перехода, которая на поверхности представляла собой окружность с центром в указанной выше точечной области. Диаметр полученного таким образом диффузионного импульса варьировал от 0,089 до 0,140 *см*. На концы образцов наносилось гальваническое покрытие для получения хорошего электрического контакта с электродами.

Образец затем последовательно включался в цепь, состоящую из батареи аккумуляторов и реостатов со скользящим контактом для регулировки силы тока. Образец закреплялся (фиг. 2) между двумя стальными охлаждающими стержнями, электрически изолированными от него тонкими слюдяными прокладками. Электрические



Фиг. 2. Схема экспериментальной установки.

1 — спираль для предварительного подогрева; *2* — слюдяные прокладки; *3* — вольфрамовые зонды для снятия напряжения; *4* — образец; *5* — переменная нагрузка от сети 110 *в*; *6* — стальной охлаждающий стержень.

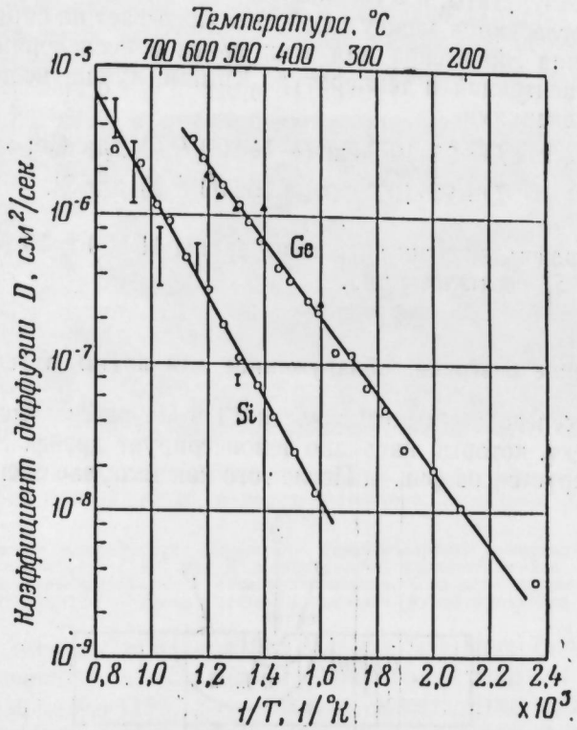
вводы осуществлялись с помощью прессованных контактов к металлизированным концам образца. В цепь включался амперметр и через образец пропускался ток силой 0,3—10 *а*, причем ток служил как для нагрева образца, так и для создания электрического поля. Напряженность электрического поля, действующего на ионы, определялась путем измерения напряжения между двумя вольфрамовыми зондами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 *см*. Эти зонды прижимались к образцу и таким образом создавался контакт. Зная силу тока и падение напряжения на образце, можно было найти удельное сопротивление, а следовательно, и температуру образца. Для этой цели были использованы данные Морина [1]. Время дрейфа, т. е. время, в течение которого на образцы

[1]) Morin, частное сообщение.

Сводка экспериментальных данных

T, °C	E, в/см	t, сек.	x, см	μ, см²/в·сек·10⁴	D, см²/сек·10⁷
		Германий			
150	6,00	1 500	0,0076	0,085	0,031
174	9,00	8 400	0,0153	0,201	0,078
203	5,45	13 200	0,0178	0,248	0,102
227	6,15	1 000	0,0263	0,430	0,183
254	4,27	1 000	0,0238	0,560	0,255
274	4,00	9 000	0,0330	0,97	0,458
295	3,70	7 200	0,312	1,36	0,667
313	3,25	7 200	0,0500	2,17	1,10
334	2,52	3 800	0,0216	2,23	1,17
358	2,26	6 300	0,0558	3,92	2,14
373	2,56	4 620	0,0554	4,68	2,61
400	2,06	4 500	0,0554	5,98	3,48
418	2,22	3 600	0,0576	7,22	4,31
451	1,60	3 000	0,0432	10,0	6,50
460	2,20	600	0,0140	10,6	6,70
473	1,65	2 760	0,0605	13,3	8,56
491	1,33	2 400	0,0522	16,3	11,4
524	1,71	1 500	0,0578	22,6	15,5
554	1,50	1 680	0,0623	24,6	17,6
574	1,49	900	0,0432	32,2	23,6
600	1,24	600	0,0320	43,0	32,4
		Кремний			
360	12,0	4500	0,0139	0,258	0,147
390	13,0	4200	0,0246	0,452	0,258
422	11,3	3600	0,0274	0,675	0,405
460	8,15	4200	0,0381	1,11	0,70
494	7,55	3600	0,0444	1,64	1,08
527	5,95	3000	0,0464	2,61	1,80
564	6,23	2040	0,0554	4,36	3,15
620	5,20	1500	0,0515	6,60	5,10
670	4,21	1200	0,0556	11,0	8,95
707	4,75	660	0,0436	14,0	11,8
780	3,68	360	0,0305	23,0	20,9
877	3,40	300	0,0368	36,0	27,3

накладывалось поле, изменялось от 5 мин. до 5 час. в зависимости от температуры эксперимента. После того как импульс в течение определенного времени подвергался действию электрического поля, образец как можно быстрее охлаждался до комнатной температуры.



Фиг. 3. Зависимость коэффициента диффузии от обратной абсолютной температуры для Li в Ge и Si.
▲, I — результаты измерения термической диффузии по данным Фуллера и Дитценбергера [2]. Для Ge $D = 25 \cdot 10^{-4} e^{-11\,800/RT}$; для Si $D = 23 \cdot 10^{-4} e^{-15\,200/RT}$.

Для этого требовалось около 40 сек. Поверхность вновь очищалась, и с помощью титаната бария опять выявлялась граница $p-n$-перехода. Затем оптическим методом под микроскопом определялось положение границы переместившегося импульса и с помощью микрометрического окуляра измерялась длина дрейфа. Длина дрейфа колебалась в пределах от 0,0076 до 0,0508 *см*. Таким образом были получены все сведения, необходимые для определения подвижности ионов.

Было найдено, что Li в Ge и Si перемещается как положительный одновалентный ион, что и следовало ожидать, исходя из его донор-

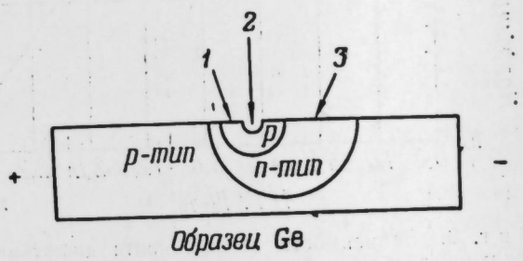
ных свойств [3]. Был вычислен коэффициент диффузии в зависимости от температуры; результаты приведены в таблице и графически представлены на фиг. 3. Для сравнения на том же графике показаны также результаты измерений при термической диффузии [3]. Результаты, полученные этими двумя методами, достаточно хорошо согласуются между собой, что указывает на справедливость соотношения Эйнштейна для этих ионов в исследованном интервале концентраций и температур. Кривые лучше всего описываются уравнениями

$$D=25\cdot10^{-4}\exp(-11\,800/RT)\text{ для Ge;}$$
$$D=23\cdot10^{-4}\exp(-15\,200/RT)\text{ для Si.}$$

Таким образом, энергии активации равны 11 800 и 15 200 *кал/моль* для Ge и Si соответственно.

Явление реверсии, обнаруженное для лития в германии

При исследовании подвижности Li в Ge наблюдался любопытный эффект, который наглядно демонстрирует дрейф. Этот эффект иллюстрируется на фиг. 4. После того как импульс был подвергнут

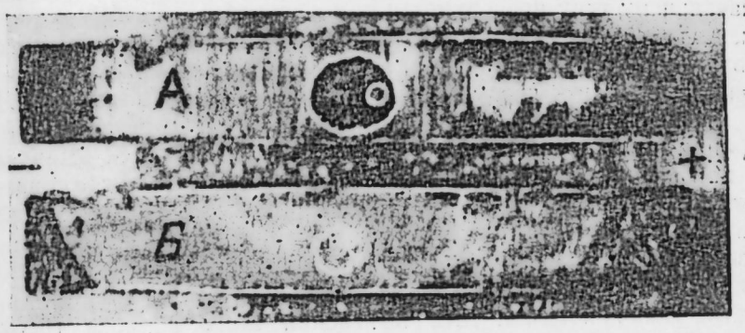


Ф и г. 4. Образец Ge после действия постоянного электрического поля; на образце показано положение импульса после диффузии (большой полукруг) и первоначальное положение импульса (малый полукруг), внутри которого происходит возвращение к первоначальной проводимости *p*-типа.

1 — первоначальный импульс Li; *2* — вытравленная ямка; *3* — переместившийся и расплывшийся при этом перемещении импульс Li.

действию электрического поля, было обнаружено, что титанат бария выявляет не только границу переместившейся диффузионной области, но обрисовывает также первоначальную область, т. е. первоначальное положение импульса. При зондировании этой области вольфрамовым острием и изучении вольтамперных характеристик

с помощью осциллографа было найдено, что область, соответствующая первоначальному положению импульса, возвращается к *p*-типу — тому же типу, к которому относится основная часть образца Ge, в то время как область, в которую Li переместился под действием электрического поля, была *n*-типа. Это явление наблюдалось во всем температурном интервале и показано для двух случаев на фиг. 5. На этой фотографии виден маленький первоначальный кружок, который превращается под воздействием поля в *p*-тип;



Ф и г. 5. Две пластинки Ge, на которых видны первоначальные импульсы (малые круги), и переместившиеся импульсы (большие круги).

Пластинка *А* иллюстрирует положение первоначального импульса внутри переместившегося. Пластинка *Б* иллюстрирует переместившийся импульс, который частично отделился от первоначального. В каждом случае отрицательный электрод — слева. Импульсы выявлены путем осаждения титаната бария.

он лежит полностью (пластинка *А*) или частично (пластинка *Б*) внутри большого импульса *n*-типа после его перемещения. Остальная часть образца, конечно, по-прежнему имеет *p*-тип проводимости.

Приведенные выше наблюдения можно объяснить следующим образом. После быстрого охлаждения с температуры 800°, при которой вносится первоначальный импульс, Li при комнатной температуре остается в пересыщенном состоянии. Однако при повторном нагреве в аппаратуре для измерения подвижности температура по необходимости поднимается медленнее (в течение нескольких минут). Можно предположить, что на этом этапе в первоначальной области происходит выделение из твердого раствора некоторой части Li. При достижении температуры эксперимента весь Li, за исключением некоторых остаточных зародышевых центров, вновь переходит в твердый раствор; затем на некоторое время накладывается поле и образец снова охлаждается до комнатной температуры примерно за 40 сек. Во время этого охлаждения облако ионов остается в растворе, за исключением тех мест, где после первоначального распада все еще сохранились зародыши, т. е. в области первоначального импульса, где на этих остаточных зародышах происходит

быстрый распад твердого раствора. В итоге почти полное выделение Li из твердого раствора в этой области приводит опять к *p*-типу.

В кремнии явления, аналогичного описанному, не наблюдалось. Мы объясняем это тем, что Li с трудом выделяется из кремния в том температурном интервале (от комнатной температуры до примерно 100°), в котором он быстро выделяется из германия. Следовательно, при нагреве в аппаратуре для измерения подвижности в кремнии не выделяется Li в количестве, достаточном для образования зародышевых центров, и в итоге возвращение к первоначальному типу проводимости не имеет места. Поэтому в экспериментах с кремнием необходимо принять меры предосторожности для сохранения первоначальной выявленной травлением ямки (см. фиг. 4) для того, чтобы можно было определить длину дрейфа x.

Наконец, следует отметить довольно странный зубчатый вид границ диффундирующих и мигрирующих импульсов, выявленных с помощью титаната бария. Один из таких импульсов виден на фиг. 5, *А*. Мы не установили точно причину этих флуктуаций радиуса импульса. Их можно объяснить изменениями удельного сопротивления образцов. Однако против этого объяснения имеется ряд возражений в пользу структурных неоднородностей в решетке монокристалла. Для выяснения этого вопроса требуется дополнительное исследование.

Подвижность меди в германии

Были также проведены эксперименты, подобные описанным выше, с применением вместо лития меди для создания импульсов *p*-типа [7, 8] в германии *n*-типа. Вследствие малой растворимости меди в германии (приблизительно 10^{16} $см^{-3}$) точное определение положения импульса меди после миграции представляет значительные трудности. Кроме этого, возможность загрязнения, а также большой коэффициент диффузии меди в Ge, равный $3 \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$ [7], приводят к необходимости применять короткие выдержки (около 45—60 сек.). Это значительно снижает точность эксперимента. Однако все же были проведены успешные эксперименты при 800 и 900°, которые показали, что медь при этих температурах перемещается в Ge как положительно заряженный ион. Длина дрейфа была 0,011 и 0,020 *см* при напряженности поля 1,0 и 1,3 *в/см* соответственно. Вычисленные значения коэффициентов диффузии равны $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ и $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$, что согласуется с ранее опубликованными результатами, полученными при термической диффузии ($2{,}8 \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$). Эксперимент при 700° не дал заметного перемещения. Однако растворимость при этой температуре все еще находится в пределах точности измерений. Наблюдаются также большие флуктуации границы. Из-за этих и других неточностей мы не смогли окончательно определить, является ли ион меди однозарядным или двухзарядным, хотя приведенные выше значения коэффициентов диффузии вычислены при допущении однозарядного положительного иона.

Приведенный выше вывод о том, что медь при температурах 800—900° ведет себя как положительно заряженный ион, представляет интерес в связи с опубликованными акцепторными свойствами меди [7]. Можно предположить, что ионизация меди, возможно, зависит от температуры таким образом, что она действует как отрицательный ион при комнатной температуре и как положительный ион при тех высоких температурах, которые были исследованы в наших экспериментах. Тот факт (правда, единственный), что при 700° не наблюдалось перемещения импульса, служит еще одним подтверждением этой гипотезы, так как можно ожидать, что при промежуточных температурах медь будет предпочтительно нейтральной.

Этим методом не удалось исследовать поведение меди в кремнии, поскольку ее акцепторные свойства в кремнии слишком малы для того, чтобы можно было применить метод p — n-перехода. Кроме того, Стразерс нашел, что медь быстро выделяется из кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuller C. S., Severiens J. C., *Phys. Rev.*, 92, 1322 (1953).
2. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., *Phys. Rev.*, 91, 193 (1954).
3. Fuller, Theuerer, van Roosbroeck, *Phys. Rev.*, 85, 678 (1952); Fuller C. S., *Phys. Rev.*, 86, 136 (1952).
4. Haynes J. H., Shockley W., *Phys. Rev.*, 81, 835 (1951).
5. Teal G. K., Little J. B., *Phys. Rev.*, 78, 637 (1951); Teal G. K., Sparks M., Buehler E., *Phys. Rev.*, 81, 637 (1951).
6. Pearson G. L., U. S. Patent № 2669692, February 16, 1954.
7. Fuller C. S., Struthers J. D., *Phys. Rev.*, 87. 526 (1952).
8. Fuller, Struthers, Ditzenberger, Wolfstirn, *Phys. Rev.*, 93, 1182 (1954).

ДИФФУЗИЯ ДОНОРНЫХ И АКЦЕПТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КРЕМНИИ[1])

Фуллер, Дитценбергер

Была исследована диффузия элементов III (B, Al, Ga, In и Tl) и V (P, As, Sb и Bi) групп в кремнии в температурном интервале 1050—1350°. Для B и P был использован метод, основанный на изменении удельной электропроводности в области проникновения диффундирующего вещества. Для других элементов был использован метод p—n-перехода. Акцепторные элементы диффундируют намного быстрее, чем донорные, за исключением B и P, которые имеют одинаковые коэффициенты диффузии. Коэффициенты диффузии определяются уравнениями:

$$D_{B,\,P} = 10{,}5 \exp -(85\,000/RT);\quad D_{Al} = 8{,}0 \exp -(80\,000/RT);$$

$$D_{Ga} = 3{,}6 \exp -(81\,000/RT);\quad D_{In\ Tl} = 16{,}5 \exp -(90\,000/RT);$$

$$D_{As} = 0{,}32 \exp -(82\,000/RT);\quad D_{Sb} = 5{,}6 \exp -(91\,000/RT);$$

$$D_{Bi} = 1030 \exp -(107\,000/RT).$$

Средняя ошибка оценивается примерно в ±40%. Это соответствует ошибке в энергии активации около ±5 *ккал*. Обсуждаются источники ошибок, включая влияние примесей в окислах. Значения D_0 в большинстве случаев соответствуют теоретическим выводам Зенера для диффузии в твердых растворах замещения.

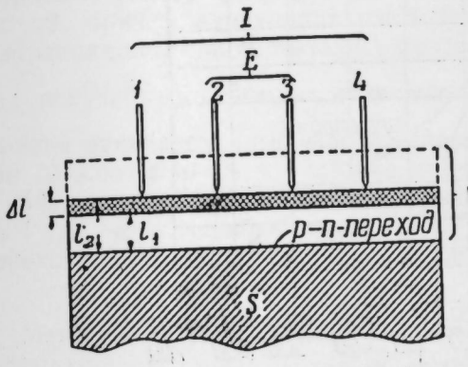
Измерение положения p — n-перехода является удобным методом исследования диффузии в полупроводниках [1, 2]. Исследования диффузии ряда донорных и акцепторных элементов в германии и лития в кремнии были уже опубликованы ранее [3, 4].

В предыдущей работе [5] авторы опубликовали также предварительные исследования по диффузии бора и фосфора в кремний из треххлористого бора и элементарного фосфора соответственно. Эти эксперименты были проведены повторно с использованием в качестве исходных диффундирующих веществ окиси бора (B_2O_3) и пятиокиси фосфора. Было найдено более высокое значение для

[1]) Fuller C. S., Ditzenberger J. A., *J. Appl. Phys.*, 27, № 5, 544—553 (1956).

энергии активации при диффузии, которое лучше соответствует значению, опубликованному Данлэпом и др. [6]. В настоящей работе описывается аналогичное исследование по диффузии акцепторов III группы и доноров V группы в Si. Такие сведения особенно полезны при конструировании полупроводниковых приборов [7, 8].

Большинство результатов было получено измерением глубины перехода в двух образцах Si с известными, но различными удельными сопротивлениями при одинаковых поверхностных концентрациях [1]. Однако необходимо принимать специальные меры предосторожности для получения хороших результатов, для чего был разработан новый метод точного измерения глубины таких переходов. В ряде случаев результаты, полученные указанным выше методом, были дополнены вычислениями, основанными на известных поверхностных концентрациях по данным химического анализа.



Ф и г. 1. Четырехточечный зонд для измерения удельной электропроводности слоев. Ток проходит через острия *1* и *4*; разность потенциалов измеряется между остриями *2* и *3*. Острия удалены друг от друга на 0,127 *см*.

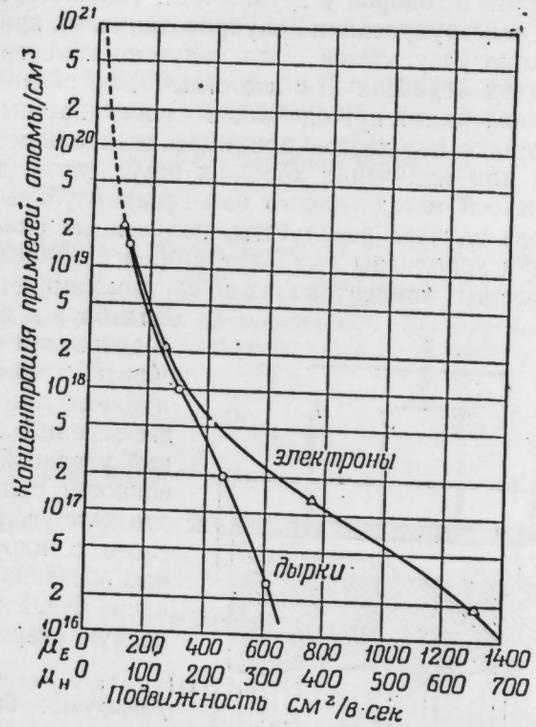
Для бора и фосфора была предпринята попытка определить полностью кривые проникновения с помощью дифференциальных измерений удельной электропроводности, полученных в результате сошлифовывания слоев с плоскопараллельных образцов. Это исследование будет рассмотрено в первую очередь.

Диффузия бора и фосфора

Поскольку было желательно иметь по возможности полные сведения о диффузии бора и фосфора в кремнии, то мы решили определить послойные изменения удельного электросопротивления на плоскопараллельных образцах в зависимости от глубины диффузионного слоя.

На фиг. 1 иллюстрируется принцип метода. На ней показаны четыре зонда, удаленных друг от друга на 0,127 *см*, в контакте с диффузионным слоем противоположного по отношению к основной массе типа проводимости, так что образуется p — n-переход. Измерения потенциала E между зондами *2* и *3* проводились после последовательного снятия слоев толщиной Δl на глубину W параллельно поверхности. Предполагается, что диффузионный слой имеет достаточные размеры, так что можно пренебречь концевыми эффектами, что поток зарядов ламинарный, p — n-пере-

ход действует как изолирующая плоскость и что последовательно снимаемые слои тонки по сравнению с W. По-видимому, все эти допущения соответствуют действительности.



Фиг. 2. Кривая подвижности по данным Морина и Майта [10] с экстраполяцией авторов.

Если снимаемый слой (фиг. 1) имеет толщину $\delta l = l_2 - l_1$, то его проводимость параллельно переходу на 1 $см^2$ (G_l) будет

$$G_l = G_2 - G_1,$$

где G_2 и G_1 —проводимости в $мо/см^2$ до и после шлифовки. Вводя множитель 4,5 для корректировки геометрии четырехзондового приспособления [9] [1]), найдем

$$G_l = \frac{1}{4{,}5}\left(\frac{l_2}{E_2} - \frac{l_1}{E_1}\right) = n_l q \mu_l \delta l, \qquad (1)$$

[1]) Поправочный множитель для данного случая вычислил Уилер, исходя из теории подобия. Этот множитель справедлив для равноудаленных друг от друга зондов при условии, что интервал между зондами по крайней мере в два раза больше толщины слоя.

где n_l — число носителей заряда в 1 $см^3$ в бесконечно тонком слое толщиной δl, μ_l — подвижность носителей в этом слое в $см^2/в \cdot сек$ и q — заряд электрона в кулонах. Поскольку число донорных или акцепторных атомов (при комнатной температуре происходит по существу полная ионизация) равно числу носителей (дырок или электронов соответственно), то концентрация диффундирующего вещества на 1 $см^2$ N в слое толщиной 2 $мк$ будет

$$N = \frac{7{,}05 \cdot 10^{21}}{\mu_l} \Delta, \qquad (2)$$

где $\Delta = \left(\frac{l_2}{E_2}\right) - \left(\frac{l_1}{E_1}\right)$ и μ_l — подвижность в слое. Значение последней было взято равным холловской подвижности из работы Морина и Майта [10]. Эти данные графически представлены на фиг. 2, причем пунктирная часть кривой получена нами путем экстраполяции. Мы не пытались скорректировать эти подвижности для получения дрейфовых подвижностей, так как отношение $\frac{\mu_H}{\mu_D}$ во всем примесном интервале изменяется довольно сложным образом. Можно полагать, что ошибка, вносимая при этом, будет меньше $\pm 25\%$, за исключением концентраций примесей свыше 10^{19} атомов на 1 $см^3$, когда ошибка может быть $\pm 50\%$. Для расчетов вблизи перехода были использованы дрейфовые подвижности [11].

Методика и результаты эксперимента для бора и фосфора

Образцы монокристаллов кремния с удельным сопротивлением 10 $ом \cdot см$, шириной 1 $см$ и толщиной 0,5 $см$ были изготовлены шлифовкой на шлифовальном станке Бонда [12] до получения плоскопараллельных поверхностей с точностью $\pm 0{,}2$ $мк$. Для изучения диффузии фосфора был использован кремний p-типа (легированный бором), а для бора — кремний n-типа (легированный мышьяком). Все образцы предварительно нагревались в течение 15 мин. при 1200° в атмосфере гелия, чтобы свести к минимуму изменения удельного сопротивления основного материала [1]) в процессе диффузии. После очистки последовательно в азотной и плавиковой кислотах сдвоенные образцы подвергались диффузионному отжигу в эвакуированных кварцевых трубах, причем применялись навески 1 $мг$ окиси бора при исследовании диффузии бора и 0,5—1 $мг$ пятиокиси фосфора при исследовании диффузии фосфора. Диффузионный

[1]) Кристаллы, выращенные с вращением (именно такие кристаллы были использованы в настоящей работе), иногда обнаруживают изменения удельного сопротивления при высоких температурах, поскольку они испытывали тепловое воздействие в процессе выращивания.

отжиг проводился при температурах в интервале 950—1275° для каждого элемента. Температура измерялась (Pt — Pt + 10% Rh)-термопарой с точностью ±2°.

Одна грань каждого образца шлифовалась с помощью суспензии окиси алюминия (№ 600) или американской оптической пасты № 3035 в воде. Противоположные грани смазывались легким машинным маслом. Применялась очень низкая скорость шлифовки (1 *мк* за 15 мин.) для того, чтобы свести к минимуму искажение поверхности. Образцы регулярно менялись местами, чтобы обеспечить плоскопараллельность шлифовки. Через каждый микрон измерялось сопротивление с помощью четырехточечного зонда. Глубина снятого слоя измерялась на оптиметре фирмы «Цейсс» с точностью ±0,2 *мк*. Шлифовка продолжалась до тех пор, пока не удалялся переход, что можно было установить по обратному ходу кривых сопротивления в зависимости от расстояния.

Независимые измерения расстояния до перехода выполнялись шлифовкой противоположных граней образцов под углом 5°, и в случае, если обнаруживалось расхождение со значениями, полученными при послойном снятии, вносились поправки на изменения в толщине для учета неизбежных потерь при шлифовке в процессе обработки. Величина этих поправок в большинстве случаев была примерно равна 10% от общего расстояния до p — n-границы.

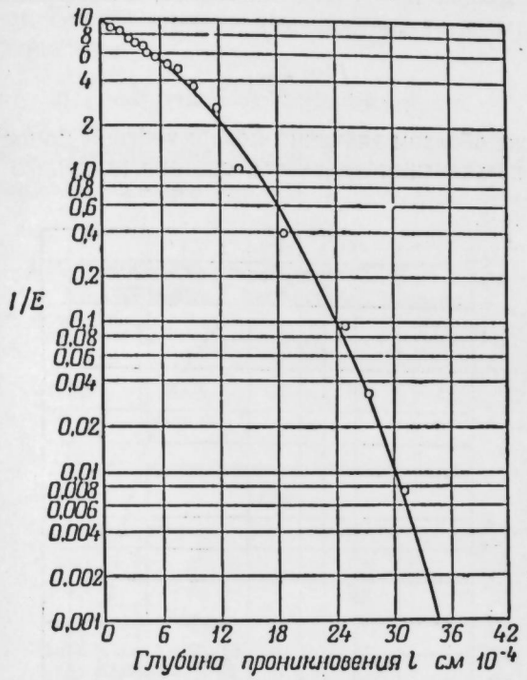
Скорректированные глубины проникновения были отложены в зависимости от соответствующих значений $\frac{I}{E}$ в полулогарифмическом масштабе, и по этим данным были вычерчены плавные кривые, наилучшим образом описывающие экспериментальные точки. Результаты для фосфора при 1235° даны на фиг. 3. Величина Δ в уравнении (2) была определена из пересечения ординат с этой кривой для каждого микрона глубины проникновения. Таким образом, средние концентрации N в атомах на 1 $см^2$ для каждого нечетного микрона расстояния были определены из уравнения (2) в терминах подвижности μ_l для каждого слоя толщиной 2 *мк*.

Чтобы получить наиболее точные значения коэффициента диффузии и поверхностной концентрации, для каждого данного эксперимента был использован следующий приближенный метод расчета [1]): график erfc u [2]) в зависимости от u в логарифмическом масштабе подгонялся к графику в координатах измеренная глубина p — n-перехода (по горизонтальной оси) и поверхностная концентрация, определенная химическим анализом (см. ниже) (по вертикальной оси). Они также откладывались в логарифмической шкале того же

[1]) Метод предложен Бардиным; сообщен авторам Пфанном.

[2]) erfc u — сокращение обозначения «единица минус функция Крампа».

самого масштаба, как и график erfc u в зависимости от u. Концентрации диффундирующего вещества для произвольных расстояний отсчитывались по этому графику. Подвижности, соответствующие этим концентрациям и расстояниям, брались затем из графика



Фиг. 3. Кривая проводимости, определенная методом четырехточечного зонда в зависимости от глубины проникновения в *мк* при диффузии фосфора в течение 18,5 часа при 1235° (см. табл. 2).

подвижностей, отложенных в зависимости от концентраций примеси в этих образцах, по данным Морина и Майта (фиг .2) [1]). На основании этих подвижностей из уравнения (2), используя значения Δ, соответствующие выбранным расстояниям, были вычислены экспериментальные значения концентраций. Эта кривая была затем подогнана к кривой erfc u в зависимости от u путем вертикального и горизонтального перемещения графика до получения наилучшего соответствия со всеми данными. Обычно одна такая подгонка была

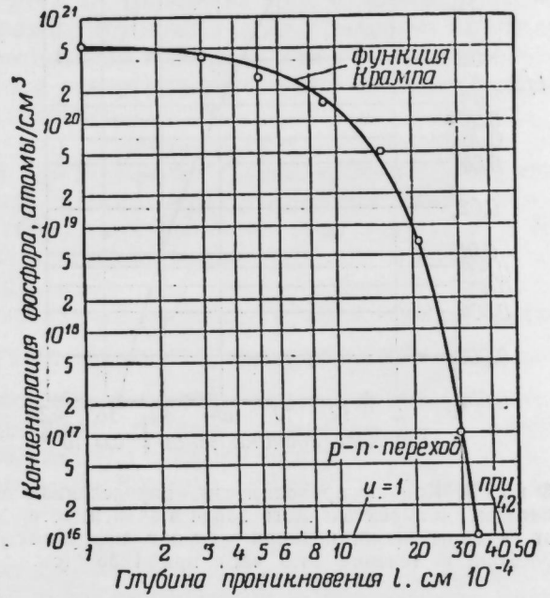
[1]) Морин и Майта дают концентрации носителей, которые в пределах ошибки этих экспериментов можно принять за концентрации диффундирующего вещества.

достаточно точной. Однако если значения μ_l для новых концентраций изменялись более чем на 5%, производилась вторая подгонка.

Из кривых, соответствующих наилучшей подгонке, для каждой температуры находилась глубина проникновения l, соответствующая расстоянию $u = 1$ по оси абсцисс, и коэффициент диффузии D определялся из соотношения

$$D = \frac{l^2}{4t}. \qquad (3)$$

Подобным же образом значения поверхностной концентрации C_0 определялись из значения ординаты, соответствующего erfc $u = 1$.



Фиг. 4. Кривая зависимости в логарифмическом масштабе erfc u от u с нанесенными экспериментальными концентрациями в зависимости от глубины проникновения для фосфора (экспериментальные точки найдены из фиг. 3 при $C_0 = 6 \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$).

О — экспериментальные точки; erfc $u=1$; $C_0 = 6 \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$; $l = 11{,}5 \cdot 10^{-4}$ см; $D = 5 \cdot 10^{-12}$ $см^2/сек$.

Для экономии места метод подгонки экспериментальных данных к кривой функции Крампа показан на фиг. 4 только для одной температуры, а именно для фосфора при 1235°. Измерения для других температур проводятся точно так же, как и для фосфора. По этой же причине обширные данные по проводимости, полученные при измерении сопротивления в процессе шлифовки, в настоящей работе не приводятся.

Из результатов химического анализа образцов, подвергнутых диффузионному насыщению, значения C_0 были вычислены следующим образом. Общая площадь под кривыми проникновения описывается уравнением

$$N_S = 2(Dt)^{1/2} \int_0^\infty C_0 \operatorname{erfc} \beta d\beta, \qquad (4)$$

где N_S — общее содержание примесей на 1 $см^2$ поверхности диффузии по данным химического анализа [13] [1]). D — коэффициент диф-

Таблица 1

Поверхностная концентрация бора и фосфора по данным химического анализа

T, °C	Время диффузии, $сек \cdot 10^{-4}$	N_S, $10^{-6} \cdot см^{-2}$	C_0, вычисленное из уравнения (5), $10^{-20} \cdot см^{-3}$
Бор			
980	62,00	128	100
1045	60,00	250	93
1110	33,50	85	20
1165	52,50	36	40
1230	2,61	98	23
1345	0,42	183	41
Фосфор			
1000	58,00	9,8	6,0
1040	58,70	65,0	23,0
1105	23,20	336,0	104,0
1140	6,03	1200,0	500,0
1225	2,52	1268,0	285,0
1275	1,08	307,0	64,0
1335	0,24	41,6	8,7

[1]) Анализы проводились путем растворения поверхностного слоя подвергнутых диффузионному насыщению образцов и определения количества примеси спектроскопическим методом (см. ссылку [13]).

фузии в $см^2/сек$, t — время в сек., C_0 — поверхностная концентрация в $см^{-3}$ и β — определяется как $\frac{X}{\sqrt{Dt}}$. D берется из предыдущей работы [5], и так как t известно, то можно вычислить C_0. Для этих вычислений уравнение (4) можно представить в виде

$$C_0 = \frac{N_S}{1{,}13(Dt)^{1/2}}, \qquad (5)$$

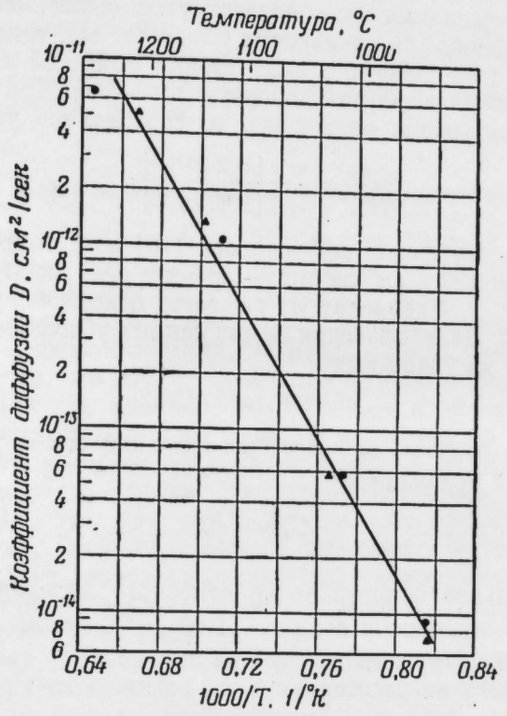
где N_S — число атомов диффундирующего вещества на 1 $см^2$. Эти результаты приводятся в табл. 1. Результаты измерения коэффициентов диффузии для B и P суммируются в табл. 2. При каждой температуре исследовались два образца, и приведенные значения являются средними двух измерений. Значения C_0 в табл. 1 отличаются от значений в табл. 2 вследствие того, что кривая подгонялась для получения данных табл. 2. Обсуждение довольно больших расхождений результатов, приведенных в этих таблицах, будет дано позднее.

Таблица 2

Сводка результатов для бора и фосфора

T, °C	Время, сек.·10⁻³	D, см²·сек.⁻¹	C_0, $см^{-3}$·10⁻²⁰	Глубина перехода, см·10⁻⁴
Бор				
950	1730	$8{,}7\cdot10^{-15}$	80	8
1020	1100	$5{,}7\cdot10^{-14}$	80	19
1122	229	$1{,}1\cdot10^{-12}$	100	37,5
1275	61	$6{,}4\cdot10^{-12}$	10	42,0
Фосфор				
950	1730	$7{,}7\cdot10^{-15}$	25	7
1030	1100	$5{,}7\cdot10^{-14}$	30	17
1148	229	$1{,}3\cdot10^{-12}$	90	39
1235	66,6	$5{,}0\cdot10^{-12}$	6	42

Кривая зависимости коэффициентов диффузии B и P от обратной абсолютной температуры приведена на фиг. 5. Поскольку точность эксперимента не достаточна для улавливания различия между



Ф и г. 5. Коэффициенты диффузии бора и фосфора в зависимости от обратной абсолютной температуры.

▲ — фосфор; ● — бор; $D_T = 10{,}5\ \exp{-(85\,000/RT)}$.

результатами для бора и для фосфора, то мы провели только одну кривую через все точки. Соответствующее уравнение имеет вид

$$D_T = 10{,}5 \exp\left(-\frac{85\,000}{RT}\right), \qquad (6)$$

где энергия активации при диффузии равна 85 000 *кал*. Это значение гораздо выше, чем полученное ранее [5], и хорошо согласуется со значением коэффициента диффузии для бора, опубликованном недавно Данлэпом с сотрудниками [6] и равном 3,5 *эв*, или 81 *ккал*.

Диффузия других элементов III и V групп

Использованный нами метод описан уже ранее [3]. Он состоит в определении глубины $p = n$-перехода x_1 и x_2 в образцах с удельными сопротивлениями ρ_1 и ρ_2, подвергнутых одновременно диффузионному насыщению при одинаковых условиях. Si n-типа был выбран для исследования диффузии акцепторных примесей и Si p-типа — для исследования диффузии донорных примесей. Так как поверхностные концентрации одинаковы, то справедливо уравнение

$$\frac{\rho_1\mu_1}{\rho_2\mu_2} = \frac{\operatorname{erfc}\left[x_1/2\,(Dt)^{1/2}\right]}{\operatorname{erfc}\left[x_2/2\,(Dt)^{1/2}\right]}, \qquad (7)$$

где μ_1 и μ_2 — дрейфовые подвижности [10] в $см^2/в \cdot сек$, D — коэффициент диффузии в $см^2/сек$ и t — время в сек. Значения ρ можно взять из фиг. 2. Уравнение (7) решается относительно D методом приближения. Далее значения C_0 для данных условий эксперимента вычисляются из уравнения

$$C_x = C_0 \operatorname{erfc}\left[x/2\,(Dt)^{1/2}\right] \qquad (8)$$

для каждого образца из известных значений erfc и значений C_x, определяемых уравнением

$$C_x = \frac{1}{\rho\mu q}, \qquad (9)$$

где ρ — удельное сопротивление основного материала в $ом \cdot см$, μ — подвижность в $см^2/в \cdot сек$ и $q = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ кулон. C_x есть число атомов диффундирующего вещества в 1 $см^3$ у p — n-перехода, расположенного на расстоянии x $см$ от плоскости диффузии.

Методика эксперимента для элементов III и V групп

Были использованы монокристаллы Si как n- (легированные As), так и p-типа (легированные B). Прямоугольные пластинки размерами 1,0 × 0,5 × 0,15 $см$ были вырезаны из кристаллов параллельно (100)[1]. Они были отшлифованы до получения плоской поверхности с помощью суспензии тонкого порошка карборунда в воде, как описано ранее. До проведения диффузии образцы травились до зеркального блеска в смеси концентрированной HF и концентрированной HNO_3, пропорции которых были подобраны таким образом, чтобы получить нужную скорость травления. Зеркальные поверхности необходимы для получения нужной точности при измерении глубины (см. ниже).

[1]) Влияние кристаллографической ориентации на диффузию не было замечено в пределах ошибки настоящих экспериментов.

Диффузионное насыщение проводилось точно таким же образом, как описано выше для B и P, за тем исключением, что использовалось несколько меньшее количество диффундирующего вещества (200—500 $мкг$ на трубку с двумя образцами). Так же как и ранее, в качестве исходного материала для диффундирующего вещества были использованы окислы элементов. В трубках была воздушная атмосфера при давлении 0,001 $мм$ рт. ст. Температура, время выдержки и методика нагрева были подобны описанным ранее для экспериментов по диффузии B и P.

Выбор окислов диффундирующих веществ

В качестве исходных диффундирующих веществ применялись окислы элементов[1]), поскольку предыдущие эксперименты с большинством элементарных веществ привели к сильной поверхностной эрозии образцов. Этого явления при применении окислов не наблюдается, если избегать избытка диффундирующих веществ. Однако вследствие того, что малые количества примесей влияют на электрические свойства кремния, очень важно использовать окислы наивысшей чистоты. По этой причине мы затратили много труда, чтобы получить возможно более чистые вещества. Это особенно важно при исследовании диффузии доноров: мышьяка (As), сурьмы (Sb) и висмута (Bi), так как они диффундируют намного медленнее, чем акцепторы. Таким образом, при применении метода p — n-перехода присутствие акцепторных примесей в донорных окислах может привести к ошибочным положениям переходов. С другой стороны, донорные примеси заметно не влияют на положение переходов при диффузии алюминия (Al), галлия (Ga), индия (In) и таллия (Tl)[2]). Однако оба типа примесей значительно влияют на результаты, полученные по методу поверхностной удельной электропроводности, и, по-видимому, это является причиной неприменимости этого метода ко всем элементам, кроме бора и фосфора, растворимость которых достаточно велика, так что другие элементы оказывают небольшое влияние. Ни в одном случае содержание электрически активной примеси не превышало по весу 0,01%, а в большинстве случаев спектроскопическим анализом нельзя было определить ни одной такой примеси, за исключением слабых следов.

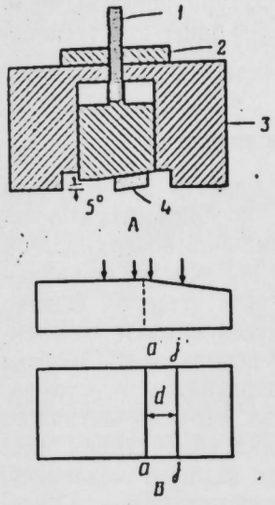
Значительного различия между окислами различного стехиометрического состава также не наблюдалось. Однако было найдено, что присутствие воды сильно снижает значения C_0 при диффузии мышьяка из As_2O_3.

[1]) За исключением Al, который применялся в свободном состоянии.

[2]) Оболочки n-типа, обусловленные донорными примесями, наблюдались, в частности, при диффузии Al. Однако не было замечено их влияния на результаты.

Измерение глубины p—n-перехода

Ошибки в определении глубины p — n-перехода значительно влияют на точность определения коэффициентов диффузии, вычисленных из уравнения (7). Поэтому, чтобы обеспечить точное измерение, мы разработали метод окраски, который позволяет проводить оптическое определение этого расстояния. Рассматриваемый метод состоит в следующем.

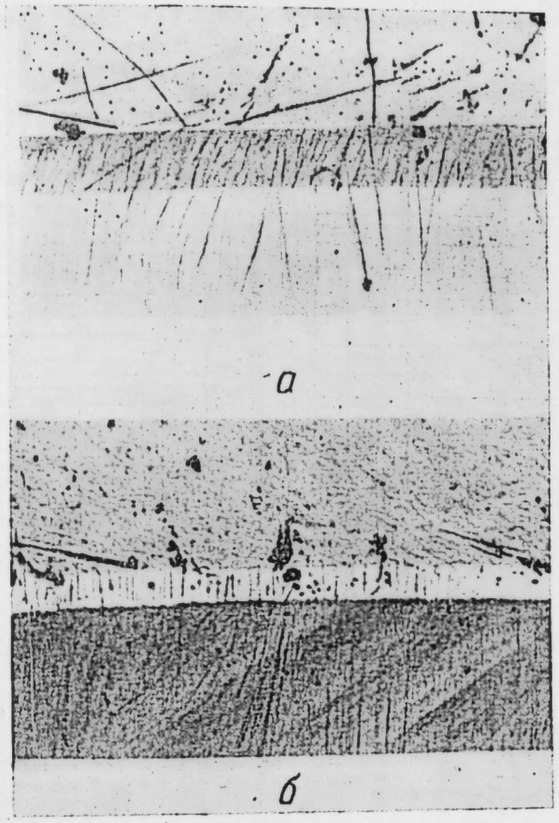


Ф и г. 6.

А — поперечное сечение зажимного приспособления, применяемого при шлифовке образцов под углом 5°; *Б* — поперечное сечение, на котором показаны места, где были сняты показания оптиметра для определения угла наклона шлифовки, и вид сверху образца после шлифовки. *d* — ширина диффузионного слоя.
1 — стальной плунжер с резьбой; *2* — регулировочная гайка; *3* — стальной корпус; *4* — образец.

Измеряемый образец укрепляется с помощью термопластичного клея на плунжере массивного зажимного приспособления, показанного на фиг. 6. Поверхность плунжера отфрезерована под углом приблизительно 5° к горизонтали; путем осторожной полировки образца удаляется вполне определенная его часть. Не вынимая образец из зажимного приспособления, его смачивают (с помощью пластмассовой или деревянной палочки) небольшой каплей концентрированной HF, содержащей следы HNO_3 [1]. Если условия обработки соблюдаются правильно, то p-области отполированной поверхности темнеют, резко очерчивая p — n-переход [2]. На фиг. 7 приводится такой окрашенный образец. Когда достигается нужная степень травления, образец промывается водой и сушится, причем окраска остается. С помощью инструментального микроскопа, снабженного вертикальным иллюминатором, точно измеряется ширина диффузионного p- или n-слоя. Следующий этап состоит в измерении точного угла, под которым срезан диффузионный слой. Это осуществляется с помощью оптиметра Цейсса, смонтированного на установленной по уровню микрометрической плите таким образом, что отклонения от горизонтального положения могут быть точно измерены в четырех точках, отстоящих на известном расстоянии друг от друга, — в двух точках с той и с другой стороны от границы сошлифованной области. Угол легко вычисляется из уравнения

$$0 = \operatorname{arctg}[(m_2 - m_1)/1 + (m_1 m_2)], \qquad (10)$$



Ф и г. 7. Фотографии окрашенных областей после диффузионного насыщения.

а — слой образца p-типа, в который диффундировал Ga; *б* — слой образца n-типа, в который диффундировала Sb.

где m_1 и m_2 — наклоны линий с одной и с другой стороны от границы. Глубина определяется уравнением

$$x = \frac{d}{\sin 0},$$

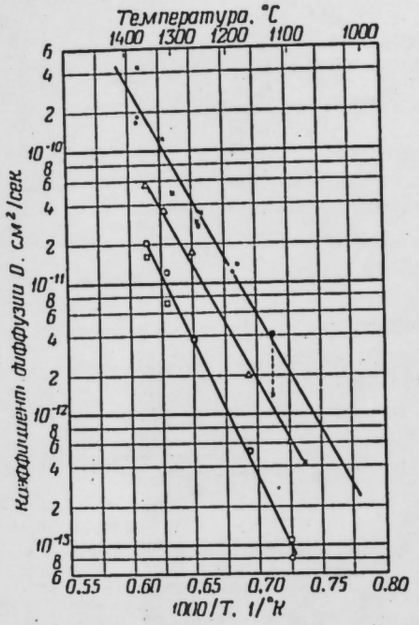
где d — расстояние по горизонтали в *см* вдоль окрашенной поверхности. Глубину перехода в 0,025 *мм* можно было этим методом измерить с точностью до $\pm$ 0,00125 *мм*.

[1]) Наилучшие результаты получаются в травителе, содержащем 0,5—0,1% (по объему) концентрированной (70%) HNO_3 в концентрированной (48%) HF.

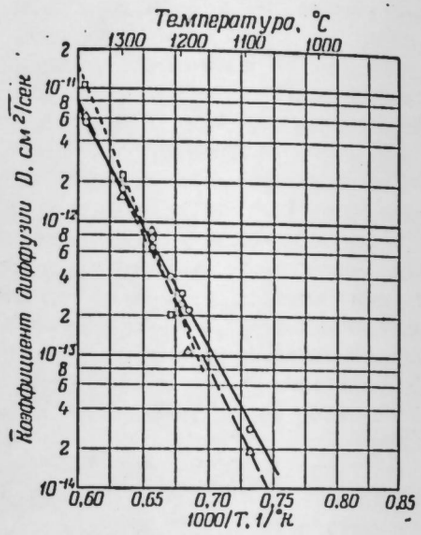
[2]) Механизм этой реакции не ясен. Образование темной окрашенной области не вызывает заметного травления и, по-видимому, является результатом образования SiO в областях p-типа из-за избирательного окисления. Контроль с помощью выпрямляющих зондов подтверждает положение p — n-перехода, найденное по методу «окраски».

Результаты, полученные по методу p—n-перехода

В табл. 3 собраны результаты, полученные по описанному выше методу, для диффузии Al, Ga, In, Tl, As, Sb и Bi. На фиг. 8 и 9 показаны зависимости D от $\frac{1}{T}$ для этих элементов. По



Ф и г. 8. Зависимость коэффициентов диффузии Al, Ga, In и Tl от обратной абсолютной температуры.
× — алюминий; △ — галлий; □ — индий; ○ — таллий; ◪ — см. текст



Ф и г. 9. Зависимость коэффициентов диффузии As, Sb и Bi от обратной абсолютной температуры.
○—○ — мышьяк; △——△—сурьма; □ · · · □ —висмут.

наклонам можно определить энергии активации, что приводит к уравнениям

$$D_{Al}=8{,}0\exp(-80\,000/RT), \quad (11)$$

$$D_{Ga}=3{,}6\exp(-81\,000/RT), \quad (12)$$

$$D_{In,\,Tl}=16{,}5\exp(-90\,000/RT), \quad (13)$$

$$D_{As}=0{,}32\exp(-82\,000/RT), \quad (14)$$

$$D_{Sb}=5{,}6\exp(-91\,000/RT), \quad (15)$$

$$D_{Bi}=1030\exp(-107\,000/RT). \quad (16)$$

Таблица 3

Сводка результатов

№ по порядку	T, °С	ρ_1, ом·см	ρ_2, ом·см	μ_1, см²/в·сек	μ_2, см²/в·сек	x_1, см·10³	x_2, см·10³	t, часы	D, см²/сек	C_0, см⁻³
Алюминий										
1	1375	1,74	20,5	1125	1500	10,0	13,6	7,0	$1{,}9\cdot10^{-10}$	$3\cdot10^{16}$
2	1375	0,35[1]	5,5[1]	700	1375	2,64	7,29	2,67	$4{,}4\cdot10^{-10}$	$7\cdot10^{16}$
3	1380	0,60	8,04	825	1490	2,92	4,98	1,17	$1{,}7\cdot10^{-10}$	$4\cdot10^{17}$
4	1310	0,66	5,76	840	1405	2,31	3,99	3,0	$1{,}2\cdot10^{-10}$	$5\cdot10^{16}$
5	1300	1,83	34,0	1125	1500	6,25	10,3	16,0	$4{,}9\cdot10^{-11}$	$5\cdot10^{16}$
6	1255	0,59	6,48	850	1450	2,03	4,67	18,0	$3{,}0\cdot10^{-11}$	$4\cdot10^{16}$
7[2]	1250	1,97	99,0	1150	1500	8,15	13,1	71,0	$2{,}7\cdot10^{-11}$	$1\cdot10^{17}$
8	1250	0,63	34,7	830	1500	5,64	12,4	64,0	$3{,}3\cdot10^{-11}$	$9\cdot10^{16}$
9[2]	1195	0,58	8,65	825	1450	0,686	6,00	91,0	$1{,}2\cdot10^{-11}$	$2\cdot10^{16}$
10[2]	1190	1,87	42,0	1125	1500	2,62	7,62	96,0	$1{,}3\cdot10^{-11}$	$1\cdot10^{16}$
11	1130	0,58	4,69	825	1350	0,323	1,57	64,0	$1{,}4\cdot10^{-12}$	$2\cdot10^{16}$
12[2]	1085	3,75	91,0	1300	1600	1,42	2,31	234,0	$4{,}3\cdot10^{-13}$	$3\cdot10^{16}$
Галлий										
1	1360	0,571	6,47	810	1415	3,16	3,97	2,42	$5{,}40\cdot10^{-11}$	$1{,}4\cdot10^{19}$
2	1320	0,538	8,26	790	1450	4,07	4,93	4,75	$3{,}55\cdot10^{-11}$	$6{,}7\cdot10^{19}$
3	1255	0,573	6,29	810	1405	5,58	6,72	22,5	$1{,}7\cdot10^{-11}$	$1{,}5\cdot10^{19}$
4	1170	0,493	7,54	775	1435	5,49	6,55	136,5	$2{,}0\cdot10^{-12}$	$2{,}1\cdot10^{20}$
5	1105	0,584	4,88	815	1360	2,93	3,43	146,0	$6{,}15\cdot10^{-13}$	$5{,}8\cdot10^{19}$

[1]) Измерено до диффузионного отжига.
[2]) На поверхности, как правило, появляются слои n-типа проводимости.

Продолжение табл. 3

№ по порядку	T, °C	ρ_1, ом·см	ρ_2, ом·см	μ_1, см²/в·сек	μ_2, см²/в·сек	x_1, см·10³	x_2, см·10³	t, часы	D, см²/сек	C_0, см⁻³
					Индий					
1	1360	0,606	8,76	825	1460	1,51	1,98	2,42	$1{,}55\cdot10^{-11}$	$3{,}5\cdot10^{18}$
2	1320	0,588	5,52	820	1380	1,53	2,14	4,75	$7\cdot10^{-12}$	$6{,}7\cdot10^{19}$
3	1255	0,562	6,02	805	1395	1,54	2,32	22,5	$3{,}7\cdot10^{-12}$	$2{,}8\cdot10^{17}$
4	1170	0,592	6,10	815	1400	1,59	2,30	136,5	$5{,}2\cdot10^{-13}$	$5{,}5\cdot10^{17}$
5	1105	0,588	6,15	820	1400	0,944	1,22	142,0	$1{,}1\cdot10^{-13}$	$4{,}3\cdot10^{18}$
					Таллий					
1	1360	0,572	7,64	810	1440	0,975	1,71	2,42	$2{,}03\cdot10^{-11}$	$1{,}3\cdot10^{17}$
2	1320	0,581	5,35	815	1375	1,20	1,86	4,75	$1{,}2\cdot10^{-11}$	$2{,}3\cdot10^{17}$
3	1255	0,579	10,4	815	1475	1,18	2,22	22,5	$3{,}6\cdot10^{-12}$	$1{,}2\cdot10^{17}$
4	1170	0,604	5,58	825	1380	0,994	1,84	136,5	$5\cdot10^{-13}$	$9{,}0\cdot10^{16}$
5	1105	0,580	6,17	815	1400	0,594	0,888	142,0	$8\cdot10^{-14}$	$3{,}7\cdot10^{17}$
					Мышьяк					
1	1380	0,845	31,0	382	500	0,896	1,24	2,5	$5{,}55\cdot10^{-12}$	$4{,}5\cdot10^{18}$
2	1305		17,3				0,879	4,25	$1{,}72\cdot10^{-12}$ [1]	
3	1250	0,806	17,9	388	500	0,640	0,945	16,0	$7{,}65\cdot10^{-13}$	$5{,}9\cdot10^{17}$
4	1220		19,5				1,33	64,0	$3{,}9\cdot10^{-13}$ [1]	
5	1200	0,770	31,0	376	500	0,590	0,910	42,75	$2{,}45\cdot10^{-13}$	$5{,}8\cdot10^{17}$
6	1190		23,3				0,797	43,0	$4{,}1\cdot10^{-13}$ [1]	
7	1095		16,4				0,453	103,0	$2{,}9\cdot10^{-14}$ [1]	
8	1095		44,8				0,366	71	$2{,}8\cdot10^{-14}$ [1]	

[1]) Эти значения D были вычислены из C_0 и ρ_2, как описано в тексте.

Продолжение табл. 3

№ по порядку	T, °C	ρ_1, ом·см	ρ_2, ом·см	μ_1, см²/в·сек	μ_2, см²/в·сек	x_1, см·10³	x_2, см·10³	t, часы	D, см²/сек	C_0, см⁻³
					Сурьма					
1	1380	0,663	15,1	368	500	1,48	1,69	2,5	$6{,}0\cdot10^{-12}$	$2{,}7\cdot10^{21}$
2	1305		14,7				1,18	4,25	$1{,}5\cdot10^{-12}$ [3]	
3	1250	0,856	17,8	385	500	0,96	1,27	16,0	$8{,}5\cdot10^{-13}$	$9{,}2\cdot10^{21}$
4	1200	0,850	28,8	383	500	0,99	1,24	42,75	$2{,}5\cdot10^{-13}$	$5{,}7\cdot10^{19}$
5	1190		18,7				0,790	43,0	$1{,}05\cdot10^{-13}$ [3]	
6	1095	0,853	18,4	383	500	0,290	0,413	103,0	$1{,}9\cdot10^{-14}$	$1{,}4\cdot10^{18}$
					Висмут					
1	1380	0,860	19,5	383	500	0,98	1,47	2,5	$1{,}05\cdot10^{-11}$	$8{,}9\cdot10^{17}$
2	1305	0,856	13,7	382	500	0,54	0,81	4,25	$2{,}2\cdot10^{-12}$	$5{,}4\cdot10^{17}$
3	1250	0,840	13,8	382	500	0,45	0,77	16,0	$6{,}3\cdot10^{-13}$	$2{,}2\cdot10^{17}$
4	1220	0,904	25,7	385	500	0,802	1,12	64,0	$2{,}0\cdot10^{-13}$	$2{,}4\cdot10^{18}$
5	1220	0,900	72,1	385	500	0,410	0,910	42,75	$2{,}9\cdot10^{-13}$	$1{,}0\cdot10^{17}$

[3]) Эти значения D были вычислены из C_0 и ρ_2, как описано в тексте.

Точность результатов не была достаточной, чтобы можно было уловить различие в значениях коэффициента диффузии для In и Tl, и эти коэффициенты выражены одним и тем же уравнением.

Поверхностные концентрации, приведенные в табл. 3, справедливы лишь для условий данного эксперимента. Наблюдаются изменения C_0 от одного эксперимента к другому из-за различных количеств диффундирующего вещества или паров воды, так что эти числа имеют лишь ограниченное значение. Значения C_0 в большинстве случаев намного меньше значений для равновесных сплавов. Причины этого будут рассмотрены ниже.

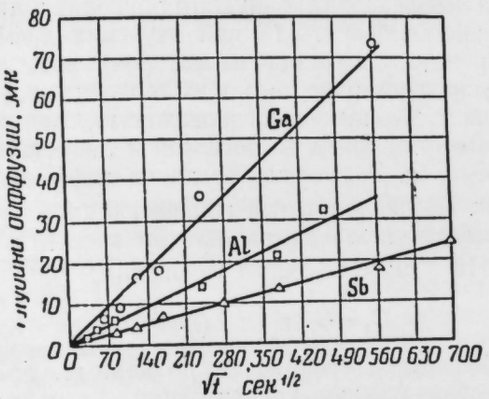
Ошибки эксперимента

Очень трудно оценить влияние всех ошибок на конечные значения D и ΔH. Например, невозможно указать, какое влияние на определение глубины p — n-перехода оказывают следы примесей (особенно акцепторных примесей). Мы игнорируем это влияние, и при анализе метода p — n-перехода рассмотрим лишь ошибки в определении глубины p — n-перехода, ошибки в определении удельного сопротивления образца и ошибки в определении подвижности носителей. Последние два фактора влияют на определение концентрации. Так как подвижности входят в уравнение (7) в виде отношения, то их влияние сравнительно мало. По нашим вычислениям, ошибка в определении концентрации у перехода в исследованных пределах должна быть $\pm 7\%$. Вследствие того, что учитывается отношение концентраций, эти изменения удваиваются, т. е. ошибка составляет $\pm 14\%$. Сравнительно малая средняя ошибка в определении глубины p — n-перехода, равная $\pm 3\%$, может привести к максимальной ошибке отношения erfc, равной примерно $\pm 40\%$. Общая ошибка в определении D может тогда достигать $\pm 50\%$. Мы полагаем, что средняя ошибка ближе к $\pm 40\%$. Если учесть исследованный в нашей работе температурный интервал, то это даст возможную ошибку в определении ΔH, равную примерно 5%.

Так как значения D для диффузии бора и фосфора были получены как подгонкой данных по удельной электропроводности к кривым зависимости erfc u от u, так и путем измерения глубин p — n-перехода и определения поверхностных концентраций химическим анализом, то мы полагаем, что эти результаты несколько точнее, чем результаты, полученные для других элементов.

Другими источниками ошибок являются: 1) возможность явления Киркендалла (см. [12]), которое приводило бы к ошибочным измерениям из-за изменения положения поверхности, как плоскости отсчета; 2) несоблюдение допущения о постоянстве поверхностной концентрации. Мы исследовали влияние первого источника ошибок путем измерений на оптиметре. Известно, что на поверхности кремния при диффузионном насыщении образуется стекло

видный слой. Он, однако, легко удаляется травлением в HF, поэтому образцы травились в HF перед каждым измерением до и после диффузионного отжига при 1200°. Было найдено, что при этом происходит изменение размеров менее чем на 0,5 *мк*. Мы полагаем поэтому, что никаких изменений размеров в направлении диффузии, превышающих ошибку эксперимента, в процессе диффузии не происходит. Мы не исследовали изменение размеров в направлении, перпендикулярном к направлению диффузии,



Фиг. 10. Зависимость глубины проникновения от квадратного корня из длительности диффузии для Al, Ga и Sb при 1205°.

но такие изменения, по-видимому, маловероятны в свете исследований Баллуффи и Сейгла [15].

Чтобы подтвердить справедливость допущения о постоянстве поверхностной концентрации, были проведены эксперименты по диффузии Ga, Al и Sb, в которых была установлена зависимость расстояния до переходов от времени нагрева. Эти результаты показаны на фиг. 10. Отчетливо видно, что если длительность диффузии не превышает примерно 40 час., то получаются по существу линейные графики, описывающие диффузию Sb, Al и Ga при 1205°. Так как в настоящей работе применяли длительности диффузии, находящиеся (за некоторым исключением) в пределах линейных участков графика, приведенного на фиг. 10, то мы полагаем, что этот эффект дает небольшую ошибку. Однако следует отметить, что при более низкотемпературной (более длительной) диффузии часто получаются точки, которые лежат ниже кривой зависимости $\lg D$ от $\frac{1}{T}$, построенной на основе измерений, проведенных для диффузии при более высокой температуре (более короткой выдержке). Это приводит

к предположению, что при большей длительности диффузии происходят потери диффундирующего вещества (окисла) или образование на образцах поверхностной пленки, затрудняющей диффузию. Следует отметить, что результаты отдельных измерений, приведенные на фиг. 9, имеют большую ошибку, чем результаты экспериментов с применением сдвоенных образцов, так как от эксперимента к эксперименту могут получаться изменения C_0 из-за различия в количестве присутствующего диффундирующего вещества.

Низкие значения D наблюдались также тогда, когда диффузия проходила на небольшую глубину. Это приводит к предположению, что легирующие компоненты (B при изучении диффузии доноров и As при изучении диффузии акцепторов), возможно, теряются за счет диффузии с поверхности, и в итоге изменяется концентрация у p — n-границы. Что это может происходить, следует из пересчета значения, соответствующего предпоследней точке (1130°) на кривой для Al (см. фиг. 8). В этом случае длина диффузии была только $0{,}323 \cdot 10^{-3}$ *см*. Предполагая, что концентрация As у поверхности равна 0, мы вычислили концентрацию этого элемента на расстоянии, равном $0{,}323 \cdot 10^{-3}$ *см*, с помощью уравнения

$$C_x = C_1 \operatorname{erf}\left[x/2\,(Dt)^{1/2}\right], \qquad (17)$$

где D — коэффициент диффузии As по данным, приведенным на фиг. 9; C_1 — равномерная концентрация As в основной массе кристалла и erf — функция Крампа. Пересчет D для Al на основе этих предположений дает точку, показанную на фиг. 8 в виде сплошного квадрата, который лучше согласуется с результатами экспериментов при большей глубине диффузии.

В действительности прямая линия для Al была проведена с учетом этой поправки. Аналогично последняя точка (1089°) не учитывалась. Это можно оправдать тем, что при больших длительностях диффузии (в данном случае 234 часа) D отклоняется к более низким значениям, как это найдено в экспериментах, результаты которых приведены на фиг. 8.

Возможность ошибки при переводе результатов измерений удельного сопротивления непосредственно в концентрации имеет существенное значение при комнатной температуре лишь для In и Tl, для которых энергия ионизации имеет заметную величину (0,14 и 0,22 *эв* соответственно). Однако, поскольку были использованы образцы сильно выраженного n-типа, эти поправки незначительны.

Потеря B за счет диффузии с поверхности может также влиять на результаты измерений при исследовании диффузии As, Sb и Bi. Это видно из того факта, что метод p— n-перехода иногда не пригоден для малых глубин диффузии. Эти случаи отмечены в первой сноске табл. 3. В этих случаях разница глубин диффузии в образцах с высоким и низким удельным сопротивлением слишком мала,

что приводит к очень неточным значениям D. Для этих случаев мы вычислили значения D из уравнения (8), беря значения C_0 из экспериментов с бóльшими глубинами диффузии, которые, очевидно, свободны от этого недостатка. В этих вычислениях были использованы значения x для образцов с большей глубиной диффузии, т. е. с бóльшим удельным сопротивлением.

Обсуждение результатов

ПОВЕРХНОСТНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Хотя определения C_0 для B и P как по результатам химического анализа, так и графическим методом, который также основан на результатах химического анализа, не очень точно, но они показывают, что бор и фосфор растворяются в кремнии; их растворимость приближается к 10^{22} атомов на 1 *см*^{3}. Это приводит к предположению, что в условиях диффузии, вероятно, могут образовываться бориды и фосфиды кремния. Однако нет достаточных оснований пытаться вывести зависимость растворимости от температуры из результатов, приведенных в табл. 1 и 2, хотя при этом выявляется максимум растворимости фосфора около 1150—1200°. Следует также подчеркнуть, что результаты, полученные химическим анализом, относятся к одним образцам, а результаты, полученные по методу удельной электропроводности, — к другим. Это, несомненно, объясняет ряд расхождений между результатами, приведенными в табл. 1 и 2. Например, из табл. 2 ясно видно, что при 1235° для опытов с фосфором насыщения не достигается.

Расстояние до p — n-перехода, определенное по методу выпрямляющих зондов, так же как и по методу окраски, в общем примерно на 1—2 *мк* больше, чем значения, получаемые путем подгонки данных по удельной электропроводности. Из экспериментов по диффузии бора при 1275° следует, что в этом случае расхождение, возможно, вызвано состоянием поверхности образца. Поэтому необходимо сместить кривую на расстояние 4 *мк* от p — n-перехода для того, чтобы получить наилучшее соответствие с данными, полученными по методу удельной электропроводности. Кроме этого, при микроскопическом исследовании наблюдается тонкое морщинистое строение поверхности, что приводит к предположению о разрушении поверхности в процессе диффузии. Это, по-видимому, приводит к более глубокому положению p — n-перехода. Аналогичные наблюдения были выполнены Баллуффи [15], который приводит данные о полигонизации в системе пар — сплав Cu-Ni в твердом состоянии.

В значениях поверхностной концентрации для других элементов наблюдаются также большие колебания. В общем они ниже, чем колебания для B и P, рассмотренные выше; этого можно было ожи-

дать, исходя из коэффициентов распределения [16]. Однако при диффузии из окисла условия на поверхности, по-видимому, определяются не диаграммой состояния, которую образуют диффундирующий элемент и кремний, а скорее равновесием с реагирующей фазой. Мы полагаем, что в этом равновесии участвуют окисел диффундирующего элемента и кремний, и постулируем, что на поверхности имеет место реакция, которую, например для сурьмы, можно записать так:

$$2Sb_2O_3 + 3Si \rightleftarrows 4Sb + 3SiO_2,$$
$$Sb \text{ (реагирующая фаза)} \rightleftarrows Sb \text{ (кремний)}. \qquad (18)$$

В этой реакции сурьма или ион сурьмы рассматривается распределенным между двумя фазами. Можно записать

$$C_0 = kC_r, \qquad (19)$$

где k — коэффициент распределения, C_0 — растворимость в поверхностном слое Si, C_r — растворимость в реагирующей фазе. Мы полагаем, что C_r в реагирующей фазе не меняется со временем благодаря высокой скорости диффузии, которой обычно обладают ионы в такой среде. Поэтому можно ожидать, что уравнение (8) справедливо в этих условиях и, как уже упоминалось, это подтверждается экспериментально, если только диффузия не длится слишком долго (фиг. 10) [1].

Уменьшение значений C_0 с увеличением атомного веса диффундирующего элемента указывает на то, что, возможно, имеется взаимосвязь между коэффициентами распределения этих элементов в кремнии и коэффициентами уравнения (19). Так, растворимость Tl и Bi в кремнии примерно в 10^4 меньше растворимости B и P.

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

Экспериментальные значения энергии активации лежат в интервале от 80 *ккал* для Ga до 107 *ккал* для Bi. Хотя ошибка эксперимента довольно велика (± 5 *ккал*), но тенденция к тем более высоким значениям энергии, чем тяжелее атомы доноров или акцепторов, по-видимому, соответствует действительности. Величина энергии находится в согласии с механизмом диффузии в твердых растворах замещения, и это приводит к выводу, что энергия для самодиффузии в кремнии равна приблизительно 110 *ккал*, поскольку в решетке алмаза диффундирующий атом и вакантное место не имеют обычно ближайшего соседа [17].

[1]) Возможно, что при длительном нагреве в течение 150 час. и более происходит потеря окислов доноров или акцепторов через стенки кварцевого сосуда.

ЗНАЧЕНИЯ D_0

Известно, что значения D_0 в общем уравнении диффузии

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/RT) \qquad (20)$$

очень чувствительны к малым изменениям ΔH. Например, увеличение значения ΔH для Ga на 10% изменяет значение D_0 более чем в 14 раз. Поэтому очевидно, что значения D_0, данные в уравнениях (6) и (11) — (16), нужно рассматривать лишь как приближенные. То, что приведенные значения удовлетворяют необходимой точности, следует лишь из того факта, что они дают кривые (для данных значений ΔH), соответствующие экспериментальным данным. Интересно, однако, заметить, что эти значения соответствуют в общем значениям, следующим из теории Зенера [17]. Зенер установил, что D_0 (для диффузии в твердых растворах замещения с гранецентрированной кубической структурой) приближенно определяется уравнением

$$D_0 = a^2 \nu e^{\Delta S/R}, \qquad (21)$$

где a — постоянная решетки (5,42 Å для Si), ν — частота колебаний ($1{,}3 \cdot 10^{13}$ для Si), ΔS — энтропия для диффузии, определяемая уравнением

$$\Delta S = -\left(\frac{\Delta H}{\mu_0}\right)\frac{d\mu}{dT}. \qquad (22)$$

В уравнении (22) $\frac{d\mu}{dT}$ есть температурный коэффициент модуля сдвига при перемещении в плоскости, перпендикулярной направлению диффузии, и μ_0 — значение этого модуля при $T = 0$. Если средние значения $\frac{d\mu}{dT}$ и μ_0 (полученные путем экстраполяции) из работы [18] подставить в уравнение (22) и полученное таким образом значение ΔS подставить в уравнение (21), то оказывается, что D_0 равно примерно 0,8 *см*^{2}/*сек*. В свете приведенных выше соображений это значение находится в удовлетворительном согласии со значениями D_0, опубликованными в настоящей работе. Тот факт, что для разных элементов наблюдаются различные значения D_0 соответствует, по-видимому, действительности, поскольку различные примеси в решетке кремния должны влиять на значения $\frac{d\mu}{dT}$ и ν.

Заключение

Описанная выше работа была главным образом посвящена определению коэффициентов диффузии элементов III и V групп в чистом кремнии для использования этих данных при конструиро-

вании полупроводниковых приборов из кремния. Ряд применений диффузионного метода для получения таких приборов был уже описан ранее [7, 9, 19, 20]. Авторы надеются, что приведенные в настоящей работе результаты будут полезны для тех, кто интересуется исследованиями и достижениями в этой быстро развивающейся области технологии. Наконец, следует подчеркнуть огромное преимущество применения полупроводников, подобных кремнию, в качестве среды для исследования таких фундаментальных явлений в твердых телах, как диффузия, растворимость и взаимодействие ионов [2, 21]. Мы надеемся, что настоящая работа послужит еще одним примером целесообразности использования полупроводников при исследовании диффузии и будет стимулировать исследования в этой области.

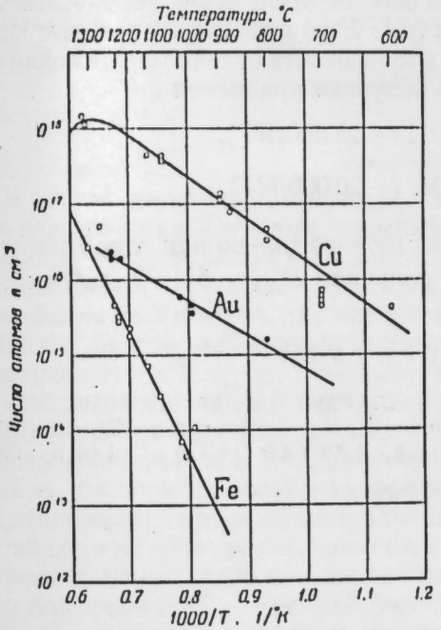
ЛИТЕРАТУРА

1. Fuller, Theuerer, van Roosbroeck, *Phys. Rev.*, 85, 678 (1952); Fuller, Struthers, Ditzenberger, Woltstirn, *Phys. Rev.*, 93, 1182 (1954).
2. Brown D. E., Dunlap W. C., Jr., *Phys. Rev.*, 87,616 (1952); Dunlap W. C., Jr., *Phys Rev*, 94, 1531 (1954).
3. Fuller C. S., *Phys. Rev.*, 86, 136 (1952).
4. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., *Phys. Rev*, 91, 193 (1953); Fuller C. S., Severiens J. C., *Phys Rev.*, 95, 21 (1954).
5. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., *J. Appl. Phys.*, 25, 1439 (1954).
6. Dunlap, Bohm, Mahon, *Phys. Rev*, 96, 822 (A) (1954).
7. Pearson G. L., Fuller C. S., *Proc. Inst. Radio Engrs*, 42 (April 1954); Chapin, Fuller, Pearson, *J. Appl. Phys.*, 25, 676 (1954).
8. Tanenbaum M., Thomas D. E., *Bell System Tech. J.*, 35, 1 (1956).
9. Uhlir A., *Bell System Tech. J.*, 34, 105 (1955).
10. Morin F. J., Maita J. P., *Phys. Rev.*, 96, 29 (1954); см. сб. «Электрофизические свойства германия и кремния», стр. 122, Издательство «Советское радио» 1956.
11. Prince M. B., *Phys. Rev.*, 93, 1204 (1954).
12. Bond W. L., Quartz Crystals, editor Heising R. A, D. van Nostrand Co, Inc., New York, 1949.
13. Luke C. L., *Anal. Chem.*, 27, 1150 (1955); Luke C. L., Campbell M. E., *Anal. Chem.*, 25, 1588 (1953).
14. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.*, 171, 130 (1947).
15. Balluffi R. W., Seigle L. L., *J. Appl. Phys.*, 25, 607 (1954); Balluffi R. W., *J. Appl. Phys.*, 23, 1407 (1952).
16. Burton J. A., *Physica*, 11, 845 (1954).
17. Zener C., *J. Appl. Phys.*, 22, 372 (1951).
18. Mc Skimin H. J., *J. Appl. Phys.*, 24, 988 (1953).
19. Lee C. A., *Bell System Tech. J.*, 35, 23 (1956).
20. Prince M. B., *J. Appl. Phys.*, 26, 534 (1955).
21. Reiss H., *J. Chem. Phys.*, 21, 1209 (1953).

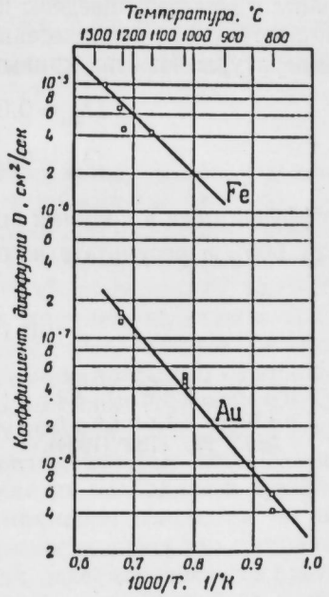
РАСТВОРИМОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ЗОЛОТА, ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В КРЕМНИИ [1])

Стразерс

Растворимость и коэффициенты диффузии золота, железа и меди в кремнии были определены с помощью радиоактивных изотопов Au^{198}, Fe^{59} и Cu^{61} соответственно.



Фиг. 1. Кривая растворимости в твердом состоянии в зависимости от $\frac{1}{T}$.



Фиг. 2. lg$D$ в зависимости от $\frac{1}{T}$ для диффузии золота и железа в кремнии.

Растворимость золота и меди была определена по методу, описанному ранее [1]. Насыщение кремния железом осуществлялось путем нагрева образцов кремния в запаянных кварцевых трубках, содержащих приблизительно 100 *мкг* железа в форме безводного

[1]) Struthers J. D., *J. Appl. Phys.*, 27, № 12, 1560 (1956).

$Fe^{59}Cl_3$. Растворимость была затем определена путем измерения радиоактивности измельченных образцов кремния [1]. Полученные данные приводятся на фиг. 1. Для меди приведены также результаты, опубликованные ранее [2], а также расширен температурный интервал, в котором была измерена ее растворимость в кремнии.

Для исследования диффузии золота и меди в кремнии на образцы монокристаллического кремния наносились Au^{198} или Cu^{64}; образцы подвергались диффузионному отжигу, и определялось количество продиффундировавшего вещества с помощью измерения радиоактивности слоев, последовательно удаляемых шлифовкой на карборундовой бумаге [3]. Исследование диффузии железа в кремнии производилось методом, подобным описанному выше для измерения растворимости железа в кремнии, а коэффициенты диффузии измерялись так же, как для золота и меди. Результаты для золота и железа приведены на фиг. 2, на которой полученные коэффициенты диффузии нанесены в зависимости от обратной абсолютной температуры. Из этих кривых получены уравнения

$$D_{Au} = 0{,}0011\,(-25\,800/RT), \qquad (1)$$

$$D_{Fe} = 0{,}0062\,(-20\,000/RT). \qquad (2)$$

Диффузия меди в кремнии была изучена только при одной температуре 900°, в результате чего получили $D_{900} = 5 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2}/*сек*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuller C. S., Struthers J. D., *Phys. Rev.*, 87, 526 (1952).
2. Thurmond C. D., Struthers J. D., *J. Phys. Chem.*, 57, 831 (1953).
3. Fuller, Struthers, Ditzenberger, Wolfstirn, *Phys. Rev.*, 93, 1182 (1954).

ДИФФУЗИЯ АЛЮМИНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ [1])

Миллер, Саведж

Диффузия алюминия в кремнии была вновь исследована для выяснения некоторых расхождений, существующих в экспериментальных данных. Коэффициенты диффузии, найденные в настоящей работе, хорошо согласуются с данными Фуллера, Дитценбергера и на порядок меньше коэффициентов, опубликованных в другом исследовании. Было найдено, что растворимость алюминия в твердом состоянии равна примерно 10^{19} атомов в $1\,см^3$ в температурном интервале от 1200 до 1400°. Эти концентрации на несколько порядков больше значений, опубликованных в других исследованиях по диффузии алюминия. Для определения коэффициентов диффузии и растворимости в твердом состоянии были использованы методы p — n-перехода и переходной емкости.

Введение

В настоящее время проявляется значительный интерес к диффузии электрически активных примесей в кремнии и германии как к методу, который может быть использован при изготовлении полупроводниковых приборов. Диффузия алюминия в кремнии представляет особый интерес, так как алюминий, по-видимому, является наиболее быстро диффундирующим в кремнии веществом среди элементов III и V групп и поэтому имеет очень важное значение в технике изготовления полупроводниковых приборов. Диффузия алюминия в кремнии была изучена Гольдштейном [1][2] и Фуллером и Дитценбергером [2]. Коэффициенты диффузии, по данным Гольдштейна, на порядок больше коэффициентов, которые дают Фуллер и Дитценбергер. Концентрации алюминия на поверхности кремния C_0, найденные в обоих экспериментах, примерно одинаковы, но они на несколько порядков меньше растворимости в твердом состоянии в системе алюминий — кремний (которая далее обозначается просто как растворимость в твердом состоянии), вычисленной из данных ликвидуса в этой системе [3] и коэффициента распределения алюминия в кремнии [4—5] вблизи точки плавления последнего. Фуллер и Дитценбергер сообщают, что найденные ими значения C_0 не отвечают растворимости алюминия в твердом состоянии, так как диффузия в их экспериментах проводилась в кварцевой аппаратуре в условиях контакта диффундирующего элемента с

[1]) Miller R. C., Savage A., *J. Appl. Phys.*, 27, № 12, 1430—1433 (1956).
[2]) А также его частное сообщение.

алюминия с кварцем. Алюминий и кварц должны были реагировать между собой, в результате чего парциальное давление алюминия должно было понижаться на несколько порядков против ожидаемого в отсутствие кварцевой фазы. Гольдштейн описывает C_0 как растворимость в твердом состоянии, эта величина определялась из экспериментов, в которых диффузия осуществлялась из пластинки алюминиево-кремниевого сплава, помещенной на образец кремния. Однако диффузия проводилась Гольдштейном также в кварцевой аппаратуре, так что кварцевая фаза тоже могла оказать некоторое влияние на результаты. В дополнение к этому следует отметить, что Спенглер [6], применивший микроскопический метод исследования для определения растворимости алюминия в кремнии в твердом состоянии, опубликовал значения растворимости на три или четыре порядка больше, чем C_0, данные Гольдштейном, Фуллером и Дитценбергером. Ввиду указанных расхождений и неточностей имело смысл вновь исследовать диффузию и растворимость алюминия в кремнии в твердом состоянии. В данном сообщении кратко описывается исследование диффузии алюминия в кремнии в условиях, когда кремний помещался в кремниевый же контейнер.

Методика эксперимента

Образец кремния и элементарный алюминий помещались в кремниевый контейнер, который был вырезан из монокристалла с удельным сопротивлением около 20 *ом·см*. Кремниевый контейнер в свою очередь помещался в танталовую трубу, открытую с одного конца. Танталовая труба вводилась затем в кварцевую трубу, которая служила внутренней частью диффузионной печи. Алюминий диффундировал в легированный мышьяком кремний n-типа для получения p — n-перехода. В процессе диффузии через кварцевую трубу протекал аргон или гелий со скоростью около 2,5 *л/мин* с направлением потока от открытого конца танталовой трубы. Было найдено, что горячий тантал удаляет из инертных газов некоторые нежелательные примеси, так что протравленные поверхности образцов кремния после нагрева при температурах диффузии (от 1050 до 1400°) в указанной выше аппаратуре сохраняют первоначальный зеркальный блеск. Гелий и аргон, по-видимому, достаточно хороши для этой цели, и поэтому никакие другие газы не применялись. Можно предположить, что распределение примесного алюминия описывается решением уравнения Фика при допущении постоянства концентрации алюминия на поверхности и независимости коэффициента диффузии от концентрации диффундирующего вещества [7]. Таким образом, концентрация алюминия в образце кремния $C(x, t)$ определяется уравнением

$$C(x,t)=C_0\operatorname{erfc}\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}, \qquad (1)$$

где x — расстояние от поверхности кристалла, *см*. Из табл. 1 D — коэффициент диффузии.

Для определения D и C_0 достаточно измерить исследованиях. C_0, рации алюминия у p — n-перехода, глубину коэффициента распределехода и концентрацию доноров у перехода в кремнии вблизи что кривая обратной величины куба поведения последнего [4, 5], мости от приложенного обратного смещения и $2\cdot10^{19}$ *атомов/см*^{3} ного тока имеет наклон, который обратно при 1350° соответственно. концентрации примесей у перехода величины согласуются с C_0, с градиентом a соотношением найденными нами при тех же самых температурах. При более низких температурах значения C_0, вычисленные таким же путем, выше, чем найденное в настоящей работе; однако температурная зависимость коэффициента распределения неизматериала-растворителя, а коэффициент составляет примерно 0,02 от коэффициента так что концентрация доноров по использованных пластинок, а следовательно n-перехода. Таким образом,

$$a=\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=x_0}=C_0\ldots$$

где x_0 — глубина проникновения. Из уравнений (1) и (3) получается

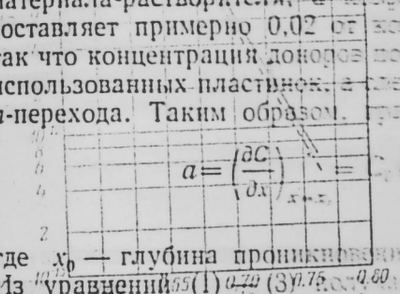
$$\eta^{-1}(\exp x^2)\operatorname{erfc}\ldots$$

где N_D — концентрация и x_0 можно измерить, так что определить D и C_0 вычислена из замеренных значений следних данных о подвижности.

Глубины проникновения вестна, так что такие приближенные вычисления имеют смысл методу, добавим для высоких температур. Растворимость в твердом состоянии, по данным Спенглера [6], равна 10^{20}—10^{21} *атомов/см*^{3} в температурном интервале, исследованном в настоящей работе. Расхождение между результатами Спенглера и нашими не

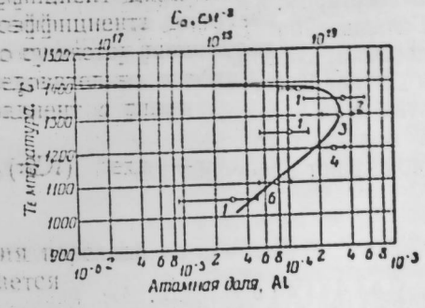
Основ понятно.

в табл. 1 фиг. 2 показана линия солидуса системы кремний — алютатам настоящего исследования, при построении которой среднее из всех значений C_0, найденных в настоящем исследовании для данной температуры, было



Фиг. 1. Логарифм коэффициента диффузии алюминия в кремнии в зависимости от обратной абсолютной температуры.

1 — данные Гольдштейна; 2 — данные Дитценбергера; 3 — данные настоящего исследования.



Фиг. 2. Солидус системы кремний — алюминий. Цифры около экспериментальных точек представляют число значений C_0, использованное для вычисления среднего C_0, которое показано на фигуре.

1) Вас за величину растворимости в твердом состоянии при той

Таблица 1

Основные экспериментальные данные, коэффициенты диффузии и C_0 для диффузии алюминия в кремнии

N_D, *атомы/см³*	Температура, °С	Время, часы	x_0, 10^3 *см*	Окружающий газ	D, *см²/сек*	C_0, 10^{-19} *атомы/см³*
$6{,}7\cdot10^{15}$	1380	0,75	4,28	Ar	$3{,}11\cdot10^{-10}$	0,63
$7{,}0\cdot10^{15}$	1350	1,0	3,64	Ar	$1{,}37\cdot10^{-10}$	2,7
$24\cdot10^{15}$	1350	0,75	3,23	Ar	$2{,}28\cdot10^{-10}$	0,66
$4{,}4\cdot10^{15}$	1300	1,0	2,52	He	$7{,}0\cdot10^{-11}$	1,10
$7{,}0\cdot10^{15}$	1300	1,0	2,51	Ar	$7{,}1\cdot10^{-11}$	1,50
$1{,}30\cdot10^{17}$	1300	1,0	2,57	Ar	$12{,}5\cdot10^{-11}$	2,0
$3{,}4\cdot10^{15}$	1250	2,0	2,62	Ar	$4{,}1\cdot10^{-11}$	0,52
$2{,}4\cdot10^{16}$	1200	1,0	0,76	Ar	$8{,}5\cdot10^{-12}$	1,20
$2{,}4\cdot10^{16}$	1200	1,0	1,04	He	$17{,}4\cdot10^{-12}$	0,81
$1{,}4\cdot10^{18}$	1200	2,1	0,67	Ar	$13{,}1\cdot10^{-12}$	1,14
$1{,}12\cdot10^{17}$	1200	4,0	1,96	Ar	$16{,}7\cdot10^{-12}$	2,35
$4{,}4\cdot10^{16}$	1100	7,0	0,94	Ar	$2{,}69\cdot10^{-12}$	0,40
$4{,}3\cdot10^{16}$	1100	6,25	0,94	Ar	$2{,}26\cdot10^{-12}$	0,92
$2{,}4\cdot10^{16}$	1100	2,0	0,44	He	$2{,}65\cdot10^{-12}$	0,10
$1{,}05\cdot10^{16}$	1100	2,5	0,64	Ar	$2{,}38\cdot10^{-12}$	0,50
$1{,}12\cdot10^{16}$	1100	4,0	0,84	Ar	$2{,}97\cdot10^{-12}$	0,27
$7{,}2\cdot10^{15}$	1100	4,0	0,66	Ar	$1{,}92\cdot10^{-12}$	0,14
$1{,}13\cdot10^{17}$	1050	7,0	0,34	Ar	$0{,}66\cdot10^{-12}$	0,15

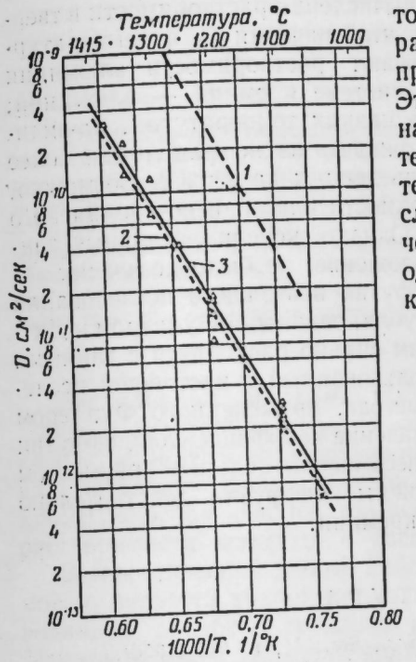
Таблица 2

Сравнение констант диффузии, найденных в трех исследованиях

	D_0, *см²/сек*	ΔH, *ккал/моль*
Настоящее исследование	$4{,}8\pm1{,}9$	$77{,}4\pm1{,}1$
Фуллер и Дитценбергер	7,95	$80{,}0\pm5{,}0$
Гольдштейн	$2{,}8\cdot10^3$	87,6

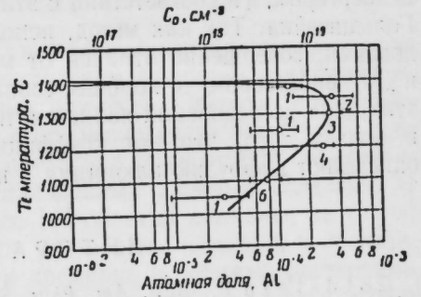
и Дитценбергера [2] и Гольдштейна [1]. В табл. 2 приведены значения D_0 и ΔH, полученные в этих трех исследованиях, причем коэффициент диффузии представлен уравнением $D = D_0 \exp -\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$. Значения C_0, полученные Фуллером и Дитценбергером, составляли 10^{16}—$4\cdot10^{17}$ *атомов/см³*, а значения, опубликованные

Гольдштейном, равны примерно 10^{17} *атомов/см³*. Из табл. 1 видно, что значения C_0, по нашим данным, приблизительно на два порядка больше значений, найденных в этих исследованиях. C_0, вычисленное из кривой ликвидуса [3] и коэффициента распределения алюминия в кремнии вблизи точки плавления последнего [4, 5], равно 10^{19} и $2\cdot10^{19}$ *атомов/см³* при 1380 и 1350° соответственно. Эти величины согласуются с C_0, найденными нами при тех же самых температурах. При более низких температурах значения C_0, вычисленные таким же путем, выше, чем найденное в настоящей работе; однако температурная зависимость коэффициента распределения неизвестна, так что такие приближенные вычисления имеют смысл главным образом для высоких температур. Растворимость в твердом состоянии, по данным Спенглера [6], равна 10^{20}—10^{21} *атомов/см³* в температурном интервале, исследованном в настоящей работе. Расхождение между результатами Спенглера и нашими не совсем понятно.



Ф и г. 1. Логарифм коэффициента диффузии алюминия в кремнии в зависимости от обратной абсолютной температуры.

1 — данные Гольдштейна; *2* — данные Фуллера и Дитценбергера; *3* — данные настоящего исследования.



Ф и г. 2. Солидус системы кремний—алюминий. Цифры около экспериментальных точек представляют число значений C_0, использованное для вычисления среднего C_0, которое показано на фигуре.

На фиг. 2 показана линия солидуса системы кремний — алюминий, при построении которой среднее из всех значений C_0, найденных в настоящем исследовании для данной температуры, было принято за величину растворимости в твердом состоянии при той

же температуре. Цифры вблизи экспериментальных точек показывают число определений C_0, использованное для вычисления среднего значения. Поскольку было трудно вычислить точное положение экспериментальных точек, то величины разброса, показанные на фиг. 2, были определены из отдельных измерений и числа значений C_0, использованных для вычисления растворимости в твердом состоянии. Авторы полагают, что значения C_0 в температурном интервале 1200—1400° отвечают растворимости алюминия в твердом состоянии в двойной системе кремний — алюминий; однако растворимость при более низких температурах, по-видимому, меньше, чем следовало бы ожидать из экстраполяции более высокотемпературных данных, приведенных на фиг. 2. Возможно, что образование окисла на поверхности алюминиево-кремниевого расплава вызывало понижение C_0. Однако экспериментальных данных, подтверждающих это предположение, не было получено.

Данные по коэффициентам диффузии настоящего исследования отлично согласуются с данными, опубликованными Фуллером и Дитценбергером, и в соответствии с этим сильно расходятся с данными Гольдштейна. Так как метод, использованный в настоящем исследовании, совершенно отличен от метода, примененного Фуллером и Дитценбергером, то хорошее совпадение коэффициентов диффузии этих двух исследований является, несомненно, сильным аргументом в пользу того, что эти коэффициенты диффузии действительно описывают диффузию алюминия в кремнии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldstein B., *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser., II, 1, 145 (1956).
2. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., *J. Appl. Phys.*, 27, 544 (1956).
3. Hansen M., Der Aufbau der Zweistofflegierungen, p. 150, Springer Verlag, Berlin, 1930.
4. Hall R. N., *J. Phys. Chem.*, 57, 836 (1953). См. сб. «Германий», стр. 68—73, Издательство иностранной литературы, 1955.
5. Hannay N. B., Recent advances in silicon (работа будет опубликована в сб «Progress in Semiconductors», Hagwood and Co.).
6. Spengler H., *Metall*, 9, 181 (1955).
7. Barrer R. M., Diffusion in and through Solids, Cambridge University Press, New York, 1951.
8. Shockley W., *Bell. System Tech. J.*, 28, 335 (1949).
9. Mullaney J. F., *Phys Rev.*, 66, 326 (1944).

ВЛИЯНИЕ ДЫРОК И ЭЛЕКТРОНОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ ЛИТИЯ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ БОРОМ [1]).

Рейс, Фуллер

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование взаимодействия между дырками и электронами, которое проявляется в изменении растворимости доноров и акцепторов в полупроводниках. Большая часть работы посвящена растворимости лития в кремнии, легированном бором до различных содержаний. Установлено, что растворимость лития увеличивается с увеличением содержания бора, как это предсказывает теория; растворимость также обнаруживает ожидаемую температурную зависимость. Качественные эксперименты с германием показывают в соответствии с теорией, что легирование одним донором уменьшает растворимость другого донора.

Несколькими авторами обсуждалась возможность поведения дырок и электронов подобно химическим единицам и влияния их на растворимость ионизированных примесей. Впервые эту концепцию предложил Вагнер в связи с его исследованиями [1, 2] нестехиометрических окислов. Он использовал ее снова при объяснении растворимости водорода в расплавленных двойных сплавах [3].

В теоретической работе Рейсс [4] обратил внимание на то, что можно провести аналогию между растворами примесей в полупроводниках, подобных германию и кремнию, и водными растворами. Ключом к такой аналогии является допущение, что дырки играют роль ионов водорода, а электроны — роль гидроксильных ионов. В этом аспекте способные к ионизации доноры следует рассматривать как основания, а акцепторы — как кислоты. Сам полупроводник играет роль воды, а термическая генерация электронно-дырочных пар уподобляется диссоциации воды на водородные и гидроксильные ионы. В той же самой работе приводится статистико-механическая аргументация, которая показывает, что равновесия доноров, акцепторов, дырок и электронов можно количественно трактовать с помощью теории действующих масс, даже когда они (равновесия) включают гетерогенные состояния.

В недавней работе Крогера и Вина [5] теоретически рассматривается равновесие в окислах и сульфидах, включая не только электроны и дырки, но также вакансии. Вследствие низкой температуры, которой ограничиваются настоящие эксперименты, авторы не сочли необходимым вводить вакансии.

[1]) Reiss H., Fuller C. S., *J. Metals*, Sec. I, 8, № 2, 276—282 (1956).

Авторы провели количественное экспериментальное исследование некоторых предположений, касающихся растворимости, проводя аналогию с водными растворами. Более детально авторы изучили растворимость лития как подвижного донора в кремнии при различных условиях легирования акцептором (бором) и различных температурах. Предварительное сообщение об этой работе [6] было недавно опубликовано. Данная статья содержит, кроме разработки теории, также новые, более точные и более обширные данные.

Теория действующих масс

Хотя авторы имели в виду общую теорию, они избрали в качестве конкретной иллюстрации систему Li — B — Si. Поэтому будет более удобно описать различные равновесия в химических терминах. Математические выражения будут даны в общих обозначениях применительно к однократно ионизированному донору или акцептору.

Рассмотрим равновесие, в котором литий распределен между расплавом Li — Si (где концентрация лития может быть очень велика) и твердым (монокристаллическим) кремнием, в котором находятся следы лития (не более 10^{18} *атомов/см*^{3}). В действительности первая фаза необязательно должна быть сплавом лития с кремнием, а может быть любой фазой, в которой активность лития может поддерживаться постоянной. Мы будем обозначать эту фазу, как Li (сплав).

Пусть кристалл кремния легирован бором и температура достаточно низка, так что бор остается неподвижным (по причине его малой диффузионной подвижности) и поэтому не вовлечен в какой-либо гетерогенный процесс. При этих условиях возникает следующий ряд равновесий:

$$\text{Li (сплав)} \rightleftarrows \text{Li (кремний)} \rightleftarrows \text{Li} + e^-$$

$$\text{B (кремний)} \rightleftarrows B^- + \overset{+}{e^+} \quad (1)$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$e^+e^-.$$

Здесь символом e^+ обозначена дырка, а e^+e^- — рекомбинировавшая пара электрон — дырка.

Согласно уравнению (1), образование слабодиссоциированной пары e^+e^- обедняет раствор электронами и смещает ряд равновесий с литием вправо. Поэтому растворимость лития в кремнии возрастает в присутствии бора. Следует отметить, что эффективность этого процесса зависит от пары e^+e^-, которая слабо диссоциирована. При высоких температурах, когда полупроводник попадает в область

собственной проводимости, этот процесс может не происходить, и растворимость лития будет менее чувствительна к присутствию бора. В терминах водных растворов уравнение (1) представляет нейтрализацию основания кислотой.

Очевидно, что если в уравнении (1) заменить бор неподвижным донором, то растворимость лития должна уменьшиться. Аналогично растворимость подвижного акцептора в равновесии с внешней фазой должна была бы увеличиваться в присутствии неподвижного донора и уменьшаться в присутствии неподвижного акцептора. Подобным образом эти аргументы можно легко распространить на случай, когда оба типа примеси подвижны. Количественные соотношения для зависимости растворимости от легирования можно вывести довольно легко, особенно в случаях применимости закона действующих масс. В работе [4] показано, что последний метод утрачивает силу с началом вырождения, но что даже в этом случае уравнения растворимости могут быть выведены при разумном применении статистики Ферми — Дирака. В настоящей работе условия вырождения явно отсутствовали, так что вычисления могут быть основаны на законе действующих масс.

Предположим, что постоянная активность лития в литиевом сплаве равна α и что концентрация неионизированного лития (донора) в кремнии достаточно мала, так что активность неионизированного лития может быть представлена его концентрацией D. Тогда

$$D = \gamma\alpha, \quad (2)$$

где γ — константа, которая может зависеть от температуры, но не от состава. Для гомогенного равновесия, соответствующего ионизации донора, можно написать

$$\frac{(D^+)\,n}{D} = \Gamma, \quad (3)$$

где Γ также не зависит от состава, но экспоненциально зависит от температуры, причем энергия активации равна энергии ионизации лития в кремнии. Γ приблизительно равно эффективной плотности состояний в зоне проводимости (детальное обсуждение см. в работе [4]). D^+ и n обозначают соответственно концентрацию ионизированного лития и электронов проводимости.

Для большинства случаев $\frac{D}{D^+}$ будет очень малым числом (литий почти полностью ионизирован), так что D^+ может быть использован как удобное и точное приближение к $D^+ + D$ — общему количеству растворенного лития. То же самое приближение может быть применено к процессу ионизации акцептора; что касается развития этих идей в нижеследующем изложении, то должна быть

проявлена несколько большая осторожность, чем в случае донора, особенно для концентрации акцепторов более 10^{18} $см^{-3}$.

Как это более или менее обычно в физике полупроводников, равновесие, включающее пары дырка — электрон, может быть выражено соотношением

$$np=n_i^2=C, \tag{4}$$

где C — константа при данной температуре, p — концентрация дырок и n_i — концентрация электронов в образце с собственной проводимостью.

Ряд необходимых уравнений завершается уравнением баланса зарядов

$$D^+ + p = A^- + n, \tag{5}$$

где A^- — концентрация акцепторных ионов, предположительно равная общей концентрации акцепторов, которые в большинстве случаев могут рассматриваться как полностью ионизированные.

Для определения зависимости D^+ от A^- уравнение (2) преобразуется путем подстановки D из уравнения (2) в (3), что дает

$$(D^+)\,n=\gamma\Gamma\alpha=K, \tag{6}$$

где K по причине определенного постоянства α является константой при любой заданной температуре. Уравнения (4) — (6) после некоторых преобразований дают квадратное уравнение

$$(D^+)^2-\frac{KA^-}{K+n_i^2}D^+-\frac{K^2}{K+n_i^2}=0. \tag{7}$$

Интересной и полезной является величина D^+ при A^-, равном 0 (т. е. в нелегированном образце). Если эту величину обозначить через D_0^+, то из уравнения (7) следует, что

$$(D_0^+)^2=\frac{K^2}{K+n_i^2}. \tag{8}$$

Это уравнение можно решить относительно K:

$$K=\frac{(D_0^+)^2}{2}+\left[\frac{(D_0^+)^4}{4}+n_i^2(D_0^+)^2\right]^{1/2}. \tag{9}$$

Таким образом, зная D_0^+ и n_i^2, можно определить K.

После замены K в уравнении (7) его значением из уравнения (9) первое уравнение может быть решено относительно D^+:

$$D^+=\frac{A^-}{1+\left[1+\left(\frac{2n_i}{D_0^+}\right)^2\right]^{1/2}}+\left\{\left(\frac{A^-}{1+\left[1+\left(\frac{2n_i}{D_0^+}\right)^2\right]^{1/2}}\right)^2+\left(D_0^+\right)^2\right\}^{1/2}. \tag{10}$$

Последнее выражение позволяет сделать ряд следующих выводов.

1. Когда A^- достаточно велико, так что величиной $(D_0^+)^2$ можно пренебречь по сравнению с величиной $\left\{A^-/1+[1+(2n_i/D_0^+)^2]^{1/2}\right\}^2$, то уравнение (10) переходит в уравнение прямой линии с углом наклона

$$\frac{D^+}{A^-}=\frac{2}{1+\left[1+\left(\frac{2n_i}{D_0^+}\right)^2\right]^{1/2}}. \tag{11}$$

Знание этого угла наклона и n_i эквивалентно знанию D_0^+.

2. Если выполняются условия, сформулированные в предыдущем пункте, то температурная зависимость растворимости D^+ находится только через отношение $\left(\frac{n_i}{D_0^+}\right)^2$. Если это отношение очень мало, то

$$D^+\approx A^- \tag{12}$$

и растворимость не зависит от температуры.

3. Даже если нельзя пренебречь $\left(\frac{n_i}{D_0^+}\right)^2$, растворимость все же проявляет эксцентричную зависимость от температуры при условии, что рассматривается прямолинейная часть кривой зависимости D^+ от A^-. Так, D_0^+ может быть возрастающей функцией от температуры, так что в нелегированном полупроводнике, насыщенном литием при высокой температуре, будет происходить выделение лития при более низкой температуре. С другой стороны, если $\left(\frac{n^i}{D_0^+}\right)^2$ также является возрастающей функцией от температуры (несмотря на то, что D_0^+ само возрастает с температурой), то согласно уравнению (11), D^+ будет возрастать с понижением температуры. При этом условии в легированном бором полупроводнике, насыщенном литием при высокой температуре, не будет наблюдаться выделения при более низкой температуре, т. е. присадка бора изменит знак температурного коэффициента растворимости.

4. Если A^- достаточно велико, так что D_0^+ в уравнении (10) мало по сравнению с выражением, содержащим A^-, то функция под знаком квадратного корня может быть преобразована так, что она будет содержать линейный член относительно A^- и $\frac{1}{A^-}$. Кроме того, если

$$\left(\frac{n_i}{D_0^+}\right)^2 \leqq \frac{1}{3}, \tag{13}$$

то функции под знаком квадратного корня, содержащие $\left(\frac{2n_i}{D_0^+}\right)^2$, могут быть преобразованы в

$$1+2\left(\frac{n_i}{D_0^+}\right)^2. \tag{14}$$

Конечный результат представляет формулу для $\frac{D^+}{A^-}$

$$\frac{D^+}{A^-}=1-\frac{n_i^2}{(D_0^+)^2}+\frac{(D_0^+)^2+n_i^2}{(A^-)^2}. \tag{15}$$ [1)]

Это показывает, что когда $\frac{n_i}{D_0^+}$ мало, так что действует уравнение (12), то $\frac{D^+}{A^-}$ может быть меньше или больше единицы в зависимости от того, второй или третий член в правой части уравнения (15) имеет большее абсолютное значение.

5. Выводы, сформулированные выше, зависят от условия, что отношение $\frac{A^-}{1+\left[1+\left(\frac{2n_i}{D_0^+}\right)^2\right]^{1/2}}$ в уравнении (10) превышает D_0^+ на значительную величину. В качестве критерия выполнения этого условия можно указать лишь точку, в которой выражение, содержащее A^-, равно D_0^+.

Рассмотрим случай

$$\left(\frac{2n_i}{D_0^+}\right)^2 \gg 1, \tag{16}$$

1) Присутствие n_i^2 в третьем члене не следует из расчетов. — *Прим. ред.*

при этом условии выражение, содержащее A^-, переходит в $\frac{D_0^+A^-}{2n_i}$ и становится равным D_0^+ при условии, что

$$A^-=2n_i. \tag{17}$$

Далее рассмотрим случай

$$\frac{2n_i}{D_0^+}=1. \tag{18}$$

Тогда выражение, содержащее A, становится равным $\frac{A}{2,4}$ и равным D_0^+, когда

$$A=2{,}4D_0^+=4{,}8n_i. \tag{19}$$

Наконец, для случая

$$\frac{2n_i}{D_0^+}\ll 1 \tag{20}$$

выражение, содержащее A, есть $\frac{A}{2}$ и равно D_0, когда

$$A^-=2D_0^+. \tag{21}$$

Таким образом, можно установить, что прямолинейная часть на кривой зависимости D^+ от A^- появляется всякий раз, когда

$$A^->5\left(D_0^+ \text{ или } n_i\right), \tag{22}$$

причем D_0^+ используют тогда, когда $2n_i$ меньше D_0^+, а n_i — тогда, когда $2n_i$ больше D_0^+, и, наконец, необходимо учитывать D_0^+ и n_i в случае, когда $2n_i$ и D_0^+ одного и того же порядка по величине.

Экспериментальная часть

Эксперименты были проведены на образцах, вырезанных из монокристаллического кремния, как нелегированного, так и легированного разными количествами бора. Нелегированный материал был p-типа и имел удельное сопротивление 15—18 *ом·см*. Образцы легированного кремния имели удельное сопротивление в пределах 2—4; 0,8—1; 0,4—0,5; 0,2—0,1 и 0,04—0,05 *ом·см*. Как легированные, так и нелегированные кристаллы были выращены из одного и того же исходного кремния. Все кристаллы были выращены без вращения, чтобы свести к минимуму эффекты термической обработки [7]. Опыты при различных температурах показали, что, хотя небольшие термические эффекты имели место при некоторых температурах, эти изменения составляли максимум 10^{15} *атомов/см*^{3} Li; и в вычислениях ими можно было пренебречь.

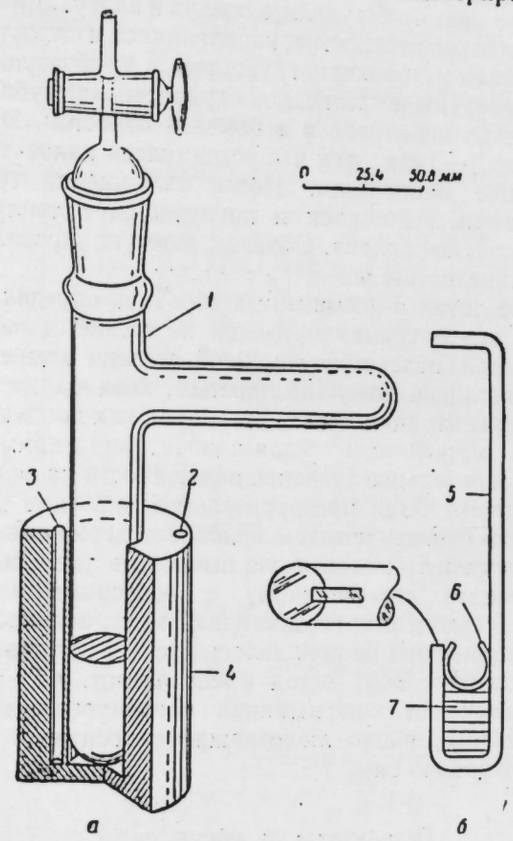
Образцы имели размеры 10×4×0,3 *мм* и были тщательно подготовлены плоскопараллельной полировкой поверхностей образца на полировальном станке Бонда [8], с применением в качестве абразива карбида кремния № 600 в воде. Для измерения удельного сопротивления определение размеров производилось с точностью до 0,001 *мм*. Во избежание поверхностных эффектов перед каждым измерением удельного сопротивления со всех поверхностей снималось приблизительно 0,002 *мм*. Удельное сопротивление определялось путем измерения разности потенциалов между двумя вольфрамовыми остриями под нагрузкой 100 *г* с расстоянием между ними 0,375 *см* при прохождении тока силой 0,001 *а*. Измерения производились в трех положениях на каждой из сторон образца.

В качестве наиболее точного значения бралось среднее значение. Отклонения от среднего значения были менее 5%. Концентрации бора и лития в области низких концентраций были вычислены из электронной и дырочной подвижностей, определенных Принсом [9]. При более высоких концентрациях подвижности были определены из кривой, построенной по результатам измерений холловской подвижности [10]. Влияние на результаты ошибок обсуждаются позднее. Все измерения были проведены при температуре 25 ± 2°.

Использованная для опытов аппаратура представлена на фиг. 1. На фиг. 1, *а* показана пирексовая труба (с боковым отростком), которая служила в качестве ванны для литиевого сплава. Держатель образца показан на фиг. 1, *б*. Он состоит из U-образного кварцевого стержня с карманом для помещения шести образцов — одного нелегированного и пяти легированных бором, с удельным сопротивлением в пределах, указанных выше. Для достижения равновесия образцы в держателе погружались в сплав, который поддерживался при фиксированной температуре (с точностью ±1°) с помощью стального блока, в который была заключена внутренняя труба. Температура равновесия изменялась в пределах от 250 до 500°; время — от 4 до 100 час. Время было вычислено из известных диффузионных констант лития в кремнии [11] с превышением против времени насыщения.

Исследовались две системы сплавов с концентрациями 0,18 и 0,61 вес. % Li [12], приготовленные путем добавления лития (99,9%) к чистому олову (99,98%). Оба сплава были исследованы во всем температурном интервале. Были использованы две серии образцов, по одной серии на каждую ванну сплава. После экспериментов по исследованию влияния температуры в первом сплаве было обнаружено химическим анализом 0,17% Li и не было найдено никаких видимых изменений. Во втором сплаве к концу термических операций было обнаружено химическим анализом 0,57% Li и наблюдалось заметное потемнение сплава.

Методика работы для данной серии опыта была следующей. Образцы полировались и измерялись, как описано выше. После измерения они очищались в концентрированной HNO_3, промывались в чистой воде, погружались в концентрированную HF,



Ф и г. 1. Аппаратура для определения растворимости лития в кремнии, легированном различными количествами бора.

а — пирексовая труба, в которую помещался образец исследуемого Li — Sn-сплава; *б* — схема держателя образца с удерживающей пружиной и образцами.

1 — пирексовая труба; *2* — отверстие для контрольной термопары; *3* — отверстие для измерительной термопары; *4* — металлический цилиндр; *5* — держатель цилиндра; *6* — удерживающая пружина; *7* — образцы.

промывались в чистой воде и высушивались при 100°. Они загружались в кварцевый держатель, который в свою очередь помещался в пирексовую трубу (см. фиг. 1). Труба закрывалась стеклянным

шлифом с краном (смазанным силиконовой смазкой), и производилась откачка воздуха при легком подогреве трубы до давления примерно 0,01 *мм* рт. ст. Затем труба наполнялась сухим гелием до давления около 0,5 *ат*, и система вновь откачивалась. Это повторялось несколько раз, чтобы удалить воздух и влагу. Литиевый сплав, находящийся в боковом отростке, расплавлялся и стекал на образцы. Труба с образцами и сплавом погружалась в трубчатую печь с рабочей температурой. После установления равновесия труба вынималась и расплав быстро переливался в боковой отросток. Эта операция требовала всего 2—3 сек., так что устранялось какое-либо влияние на установление равновесия. После охлаждения труба открывалась, держатель вынимался и погружался в теплую HF для растворения остатков сплава. Образцы затем полировались и измерялись, как описано выше.

Содержание лития в насыщенных образцах определялось с учетом того, что концентрация примесей не соответствовала концентрации носителей вследствие высокой степени компенсации. Это могло быть выполнено довольно простым, хотя и длительным методом подбора концентрации лития. Затем, так как концентрация бора была известна, вычислялась общая концентрация примесей и определялось предварительное значение подвижности на основе данных, упомянутых ранее. Зная предварительное значение подвижности и вычисленную (также методом подбора содержания лития) концентрацию носителей, можно было вычислить удельное сопротивление и сравнить его величину с экспериментальным значением. Если совпадения не достигалось, то подбиралось другое содержание лития, пока не получалось правильное значение удельного сопротивления. Этот метод предполагает, что подвижность одинаково зависит от концентрации ионизированных примесей, независимо от того, равно ли содержание носителей содержанию примесей или не равно ему.

Результаты и обсуждение

Предварительные результаты, часть которых была опубликована ранее [6], подтвердили теорию, описанную в разделе «Теория действующих масс», полуколичественно до температуры 506° и для содержания бора порядка $5 \cdot 10^{18}$ *атомов/см*^{3}. Однако более ранние результаты были получены при использовании другой техники эксперимента на кристаллах кремния, которые заведомо претерпели значительные изменения, вызванные термической обработкой. Ошибки, имевшие место в предварительных исследованиях, в значительной мере преодолены в настоящей работе.

Результаты опытов с меньшим и большим содержанием лития суммированы в табл. 1 и 2 соответственно. На фиг. 2 показаны соответствующие зависимости для сплава с меньшим содержанием

Таблица 1

Данные, полученные на образцах кремния, легированного бором, в равновесии со сплавом Sn+0,18% Li

Сплав Sn+0,18% Li	Первоначальное удельное сопротивление при 25°, *ом·см*	Содержание бора A^-, *атомы/см*^{3}	Конечное удельное сопротивление при 25°, *ом·см*[1])	Экспериментально установленное содержание лития D^+, *атомы/см*^{3}	Отношение $D^+A/-$	Вычисленное содержание лития D^+, *атомы/см*^{3}
Температура 249°	16,7	$7,95 \cdot 10^{14}$	113,0 *N*	$8,50 \cdot 10^{14}$	1,07	$7,96 \cdot 10^{14}$
$ni = 6,16 \cdot 10^{14}$	2,44	$6,00 \cdot 10^{15}$	5,79 *P*	$3,40 \cdot 10^{15}$	0,567	$3,38 \cdot 10^{15}$
$D_o^+ = 5,27 \cdot 10^{14}$	0,718	$2,24 \cdot 10^{16}$	1,74 *P*	$1,27 \cdot 10^{16}$	0,567	$1,26 \cdot 10^{16}$
	0,432	$3,93 \cdot 10^{16}$	1,03 *P*	$2,19 \cdot 10^{16}$	0,558	$2,21 \cdot 10^{16}$
	0,114	$1,95 \cdot 10^{17}$	0,290 *P*	$1,10 \cdot 10^{17}$	0,563	$1,10 \cdot 10^{17}$
	0,0468	$6,93 \cdot 10^{17}$	0,108 *P*	$3,49 \cdot 10^{17}$	0,503	$3,91 \cdot 10^{17}$
Температура 280°	16,3	$8,20 \cdot 10^{14}$	15,4 *N*	$1,16 \cdot 10^{15}$	1,41	$1,19 \cdot 10^{15}$
$ni = 1,43 \cdot 10^{15}$	2,44	$6,00 \cdot 10^{15}$	5,54 *P*	$3,33 \cdot 10^{15}$	0,555	$3,22 \cdot 10^{15}$
$D_o^+ = 9,72 \cdot 10^{14}$	0,718	$2,24 \cdot 10^{16}$	1,53 *P*	$1,15 \cdot 10^{16}$	0,513	$1,10 \cdot 10^{16}$
	0,432	$3,93 \cdot 10^{16}$	0,893 *P*	$1,93 \cdot 10^{16}$	0,491	$1,91 \cdot 10^{16}$
	0,114	$1,95 \cdot 10^{17}$	0,242 *P*	$9,40 \cdot 10^{16}$	0,482	$9,49 \cdot 10^{16}$
	0,0468	$6,93 \cdot 10^{17}$	0,0905 *P*	$2,89 \cdot 10^{17}$	0,417	$3,36 \cdot 10^{17}$
Температура 310°	16,3	$8,20 \cdot 10^{15}$	5,53 *N*	$1,77 \cdot 10^{15}$	2,16	$1,88 \cdot 10^{15}$
$ni = 2,86 \cdot 10^{15}$	2,44	$6,00 \cdot 10^{15}$	6,08 *P*	$3,52 \cdot 10^{15}$	0,587	$3,46 \cdot 10^{15}$
$D_o^+ = 1,69 \cdot 10^{15}$	0,718	$2,24 \cdot 10^{16}$	1,41 *P*	$1,06 \cdot 10^{16}$	0,473	$1,02 \cdot 10^{16}$
	0,432	$3,93 \cdot 10^{16}$	0,820 *P*	$1,77 \cdot 10^{16}$	0,450	$1,73 \cdot 10^{16}$
	0,114	$1,95 \cdot 10^{17}$	0,218 *P*	$8,40 \cdot 10^{16}$	0,430	$8,59 \cdot 10^{16}$
	0,0468	$6,93 \cdot 10^{17}$	0,0845 *P*	$2,67 \cdot 10^{17}$	0,385	$3,05 \cdot 10^{17}$

[1]) *N* и *P* соответствуют *n*- и *p*- типам проводимости.

Продолжение табл. 1

Сплав Sn+0,18% Li	Первоначальное удельное сопротивление при 25°, *ом·см*	Содержание бора A^-, *атомы/см³*	Конечное удельное сопротивление при 25°, *ом·см*[1])	Экспериментально установленное содержание лития D^+, *атомы/см³*	Отношение D^+/A^-	Вычисленное содержание лития D^+, *атомы/см³*
Температура 339°	16,3	$8,20\cdot10^{14}$	2,64 *N*	$2,82\cdot10^{15}$	3,44	$3\ 05\cdot10^{15}$
$ni = 5,96\cdot10^{15}$	2,44	$6,00\cdot10^{15}$	7,59 *P*	$4,00\cdot10^{15}$	0,666	$4,25\cdot10^{15}$
$D_o^+ = 2,38\cdot10^{15}$	0,718	$2,24\cdot10^{16}$	1,33 *P*	$0,96\cdot10^{16}$	0,428	$0,991\cdot10^{16}$
	0,432	$3,93\cdot10^{16}$	0,754 *P*	$1,53\cdot10^{16}$	0,389	$1,55\cdot10^{16}$
	0,114	$1,95\cdot10^{17}$	0,198 *P*	$7,40\cdot10^{16}$	0,379	$7,42\cdot10^{16}$
	0,0468	$6,93\cdot10^{17}$	0,0765 *P*	$2,34\cdot10^{17}$	0,338	$2,64\cdot10^{17}$
Температура 374°	16,3	$8,20\cdot10^{14}$	1,45 *N*	$4,60\cdot10^{15}$	5,62	$4,67\cdot10^{15}$
$ni = 1,08\cdot10^{16}$	2,44	$6,00\cdot10^{15}$	30,6 *P*	$5,50\cdot10^{15}$	0,917	$5,69\cdot10^{15}$
$D_o^+ = 4,53\cdot10^{15}$	0,718	$2,24\cdot10^{16}$	1,36 *P*	$1,02\cdot10^{16}$	0,455	$0,98\cdot10^{16}$
	0,432	$3,93\cdot10^{16}$	0,735 *P*	$1,53\cdot10^{16}$	0,389	$1,39\cdot10^{16}$
	0,114	$1,93\cdot10^{17}$	0,186 *P*	$6,70\cdot10^{16}$	0,344	$0,70\cdot10^{16}$
	0,0468	$6,93\cdot10^{17}$	0,0728 *P*	$2,10\cdot10^{17}$	0,303	$2,38\cdot10^{17}$
Температура 404°	16,3	$8,20\cdot10^{15}$	0,901 *N*	$7,11\cdot10^{15}$	8,67	$8,13\cdot10^{15}$
$ni = 2,06\cdot10^{16}$	2,44	$6,00\cdot10^{15}$	2,86 *N*	$8,10\cdot10^{15}$	1,35	$8,12\cdot10^{15}$
$D_o^+ = 8,0\cdot10^{15}$	0,718	$2,24\cdot10^{16}$	1,66 *P*	$1,23\cdot10^{16}$	0,548	$1,24\cdot10^{16}$
	0,432	$3,93\cdot10^{16}$	0,758 *P*	$1,60\cdot10^{16}$	0,407	$1,65\cdot10^{16}$
	0,114	$1,95\cdot10^{17}$	0,179 *P*	$6,30\cdot10^{16}$	0,323	$6,34\cdot10^{16}$
	0,0468	$6,93\cdot10^{17}$	0,0674 *P*	$1,77\cdot10^{17}$	0,255	$2,22\cdot10^{17}$

[1]) *N* и *P* соответствуют *n*- и *p*-типам проводимости.

лития, причем некоторые из данных на графике опущены в целях большей ясности. Светлые значки представляют экспериментальные точки, кривые же вычислены из теории.

Данные, касающиеся содержания примесей, суммированные в табл. 1 и 2, базируются на комбинации результатов измерений удельного сопротивления с наилучшими данными, найденными по

Фиг. 2. Кривые зависимости растворимости лития в кремнии от концентрации бора (для трех температур) для слабо легированных литием сплавов. Экспериментальные результаты сравниваются с теорией.

□ — экспериментальные точки при 249°; $n_i = 6,16\cdot10^{14}$; ○ — экспериментальные точки при 310°; $n_i = 5,96\cdot10^{15}$; △ — экспериментальные точки при 404°; $n_i = 2,06\cdot10^{16}$; —— теоретические кривые.

подвижности. Так как абсолютная точность этих данных о подвижности может соответствовать разбросу $\pm 20\%$ (особенно при высоких содержаниях примесей), то очевидно, что многие из численных значений, помещенных во втором и четвертом столбцах таблиц, ни в коей мере не могут рассматриваться как абсолютно точные. Однако уравнение (11) указывает, что для значительных присадок акцепторов совпадение эксперимента с теорией может быть установлено лишь с помощью отношения $\frac{D^+}{A^-}$. Это в свою очередь исключает какую-либо строгую зависимость от абсолютного значения подвижности, так как содержания примесей, при которых измеряются как D^+, так и A^-, при отношении 2 : 1, соответствуют примерно одинаковой подвижности. Если бы подвижности

Таблица 2

Данные, полученные на образцах кремния, легированного бором, в равновесии со сплавом Sn + 0,61% Li

Сплав Sn+61% Li	Первоначальное удельное сопротивление при 25°, *ом·см*	Содержание бора A^-, *атомы/см³*	Конечное удельное сопротивление при 25°, *ом·см*[1]	Экспериментально установленное содержание лития D^+, *атомы/см³*	Отношение D^+/A^-	Вычисленное содержание лития D^+, *атомы/см³*
Температура 252° $n_i = 6{,}16\cdot10^{14}$ $D_0^+ = 9{,}50\cdot10^{14}$	16,8	$7{,}95\cdot10^{14}$	3,46 *N*	$2{,}32\cdot10^{15}$	2,92	$1{,}30\cdot10^{15}$
	2,40	$6{,}10\cdot10^{15}$	9,65 *P*	$5{,}94\cdot10^{15}$	0,974	$4{,}81\cdot10^{15}$
	0,718	$2{,}25\cdot10^{16}$	7,73 *P*	$2{,}03\cdot10^{16}$	0,903	$1{,}71\cdot10^{16}$
	0,463	$3{,}65\cdot10^{16}$	1,99 *P*	$2{,}74\cdot10^{16}$	0,750	$2{,}76\cdot10^{16}$
	0,112	$1{,}98\cdot10^{17}$	0,620 *P*	$1{,}56\cdot10^{17}$	0,788	$1{,}50\cdot10^{17}$
	0,0462	$7{,}00\cdot10^{17}$	0,210 *P*	$5{,}14\cdot10^{17}$	0,735	$5{,}30\cdot10^{17}$
Температура 280° $n_i = 1{,}43\cdot10^{15}$ $D_0^+ = 2{,}22\cdot10^{15}$	16,8	$7{,}95\cdot10^{14}$	2,84 *N*	$2{,}67\cdot10^{15}$	3,36	$2{,}55\cdot10^{15}$
	2,40	$6{,}10\cdot10^{15}$	31,7 *P*	$5{,}72\cdot10^{15}$	0,937	$5{,}55\cdot10^{15}$
	0,714	$2{,}25\cdot10^{16}$	3,80 *P*	$1{,}79\cdot10^{16}$	0,794	$1{,}74\cdot10^{16}$
	0,463	$3{,}65\cdot10^{16}$	1,98 *P*	$2{,}74\cdot10^{16}$	0,751	$2{,}78\cdot10^{16}$
	0,112	$1{,}98\cdot10^{17}$	0,557 *P*	$1{,}52\cdot10^{17}$	0,767	$1{,}51\cdot10^{17}$
	0,0462	$7{,}00\cdot10^{17}$	0,185 *P*	$4{,}90\cdot10^{17}$	0,700	$5{,}31\cdot10^{17}$
Температура 311° $n_i = 2{,}86\cdot10^{15}$ $D_0^+ = 3{,}98\cdot10^{15}$	16,8	$7{,}95\cdot10^{14}$	1,52 *N*	$4{,}39\cdot10^{15}$	5,52	$4{,}29\cdot10^{15}$
	2,40	$6{,}10\cdot10^{15}$	10,1 *N*	$6{,}70\cdot10^{15}$	1,10	$6{,}66\cdot10^{15}$
	0,714	$2{,}25\cdot10^{16}$	3,38 *P*	$1{,}75\cdot10^{16}$	0,778	$1{,}73\cdot10^{16}$
	0,463	$3{,}65\cdot10^{16}$	1,82 *P*	$2{,}66\cdot10^{16}$	0,729	$2{,}65\cdot10^{16}$
	0,112	$1{,}98\cdot10^{17}$	0,458 *P*	$1{,}43\cdot10^{17}$	0,723	$1{,}44\cdot10^{17}$
	0,0462	$7{,}00\cdot10^{17}$	0,166 *P*	$4{,}68\cdot10^{17}$	0,678	$5{,}09\cdot10^{17}$
Температура 339° $n_i = 5{,}96\cdot10^{15}$ $D_0^+ = 7{,}20\cdot10^{15}$	16,8	$7{,}95\cdot10^{14}$	0,907 *N*	$7{,}10\cdot10^{15}$	8,93	$7{,}5\cdot10^{15}$
	2,40	$6{,}10\cdot10^{15}$	2,22 *N*	$8{,}86\cdot10^{15}$	1,45	$9{,}60\cdot10^{15}$
	0,714	$2{,}25\cdot10^{16}$	3,65 *P*	$1{,}77\cdot10^{16}$	0,786	$1{,}82\cdot10^{16}$
	0,463	$3{,}65\cdot10^{16}$	1,72 *P*	$2{,}60\cdot10^{16}$	0,712	$2{,}69\cdot10^{16}$
	0,112	$1{,}98\cdot10^{17}$	0,00 *P*	$1{,}35\cdot10^{17}$	0,682	$1{,}35\cdot10^{17}$
	0,0462	$7{,}00\cdot10^{17}$	0,143 *P*	$4{,}32\cdot10^{17}$	0,617	$4{,}77\cdot10^{17}$
Температура 386° $n_i = 1{,}71\cdot10^{16}$ $D_0^+ = 1{,}50\cdot10^{16}$	16,8	$7{,}95\cdot10^{14}$	0,361 *N*	$1{,}86\cdot10^{16}$	23,4	$1{,}52\cdot10^{16}$
	2,40	$6{,}10\cdot10^{15}$	0,498 *N*	$1{,}90\cdot10^{16}$	3,18	$1{,}69\cdot10^{16}$
	0,714	$2{,}25\cdot10^{16}$	67,0 *P*	$2{,}22\cdot10^{16}$	0,986	$2{,}32\cdot10^{16}$
	0,463	$3{,}65\cdot10^{16}$	2,83 *P*	$3{,}02\cdot10^{16}$	0,825	$2{,}93\cdot10^{16}$
	0,112	$1{,}98\cdot10^{17}$	0,326 *P*	$1{,}21\cdot10^{17}$	0,611	$1{,}20\cdot10^{17}$
	0,0462	$7{,}00\cdot10^{17}$	0,118 *P*	$3{,}79\cdot10^{17}$	0,541	$4{,}16\cdot10^{17}$

[1] *N* и *P* соответствуют *n*- и *p*-типам проводимости.

были одинаковы, то отношение $\frac{D^+}{A^-}$ получалось бы из отношения удельных сопротивлений, и подвижность не играла бы никакой роли. Так как это имеет место, то небольшое относительное различие двух подвижностей может быть точно оценено из имеющихся данных о подвижности независимо от их абсолютной точности, так что для всех практических целей $\frac{D^+}{A^-}$ известно с той же точностью, с какой может быть измерено удельное сопротивление. Поэтому в табл. 1 и 2 помещено так много численных значений.

В этой связи видно, что измерение $\frac{D^+}{A^-}$ с точностью, возможной для измерения удельного сопротивления в пределах применимости уравнения (11), равнозначно измерению $\frac{n_i}{D_0^+}$ с той же самой точностью при применении теории.

В левых частях табл. 1 и 2 приводятся температуры и значения n_i, соответствующие этим температурам, взятые из данных Морина и Майта [12]. Дано также значение D_0+, вычисленное из результатов измерений, приведенных в таблицах. В первом столбце даны первоначальные удельные сопротивления образцов, во втором — вычисленные из них концентрации бора. В третьем столбце указаны удельные сопротивления после насыщения, в четвертом — содержание лития, полученное из комбинации данных второго и третьего столбцов. В пятом столбце даны отношения $\frac{D^+}{A^-}$, т. е. отношения чисел, находящихся в четвертом столбце, к числам во втором столбце. Постоянство этих отношений для образцов с высоким содержанием бора подтверждает вывод, сделанный из уравнения (11). Действительно, подстановка этого постоянного отношения в уравнение (11) вместе с соответствующим значением n_i позволяет вычислить D_0^+, которое помещено в левой части каждой таблицы. При известных для каждой температуры n и D_0^+ можно вычислить D^+ с помощью уравнения (10). Результаты этих вычислений даны в шестом столбце таблиц. Наблюдается хорошее совпадение с положениями, приводимыми в разделе «Теория действующих масс», особенно для результатов, полученных для меньшего содержания лития в сплаве (табл. 1 и фиг. 2). Совпадение с теорией для сплава с большим содержанием лития не настолько хорошее, но достаточно удовлетворительно. Довольно плохое соответствие данных при 250° для последнего сплава, по-видимому, отчасти обусловлено близостью ликвидуса и возможным присутствием некоторых твердых фаз. Близость экспериментальных точек к теоретическим предсказаниям подтверждает также истинность результатов измерения подвижности и концентрации собственных носителей.

На фиг. 2 отчетливо видно изменение температурной зависимости растворимости при переходе к большим присадкам бора. Так, кривые, относящиеся к более высоким температурам, пересекают кривые для более низких температур с увеличением концентрации бора. Наконец, отчетливо обнаруживается, что излом кривых при каждой температуре наблюдается в том интервале концентрации бора, где концентрация собственных электронов n_i приближается к концентрации акцепторов A^-.

В этой связи представляет интерес следующий эксперимент с германием, поскольку ранее было установлено, что литий выделяется из германия при комнатной температуре [11]. Два образца германия p-типа, один — с удельным электросопротивлением 0,0030 *ом·см* (легированный галлием) и другой — чистый германий с удельным сопротивлением при комнатной температуре 45,0 *ом·см*, были насыщены путем нагрева в контакте с чистым литием при 350° в течение 71 часа. В табл. 3 показано изменение удельного

Таблица 3

Влияние добавок галлия на предотвращение выделения лития в германии[1])

Первоначальное удельное сопротивление, *ом·см*	Удельное сопротивление после насыщения, *ом·см*	Удельное сопротивление после выдержки при комнатной температуре	
		4 дня	25 дней
45,0N 0,0030P	0,14N 0,0055P	0,24N 0,0053P	1,52N 0,0054P

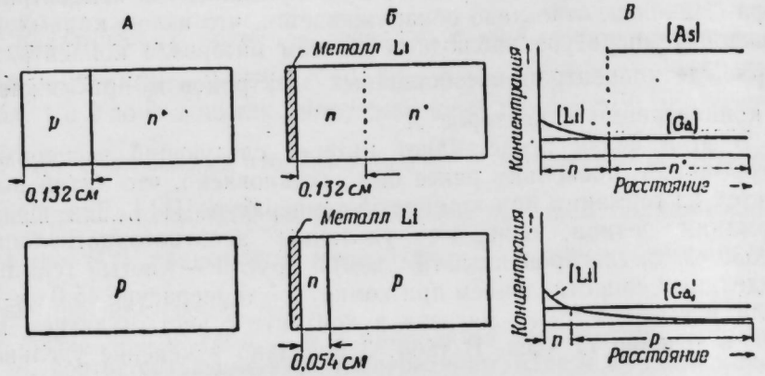
[1]) N и P обозначают соответственно n- и p-тип проводимости. Измерения удельного сопротивления проводились при 25°.

сопротивления этих двух образцов при выдержке при комнатной температуре после закалки с 350°.

Из результатов видно, что, хотя образец с низким удельным сопротивлением оказался, согласно вычислениям, насыщенным до концентрации $5 \cdot 10^{18}$ *атомов/см*^{3} Li по сравнению с концентрацией всего лишь $1{,}5 \cdot 10^{16}$ *атомов/см*^{3} в образце с высоким удельным сопротивлением, первый образец не обнаруживает выделения лития в пределах ошибки измерений, в то время как в последнем образце выделилось более 90% лития. Этот результат прекрасно

подтверждает сделанный ранее вывод, что присутствие акцепторных примесей способно изменить в обратную сторону зависимость растворимости от температуры подвижных донорных примесей.

Из раздела «Теория действующих масс» ясно, что уравнения действующих масс можно также вывести для равновесия под-



Ф и г. 3. Схематическое изображение опытов на двух германиевых образцах.

Один образец состоит из области p-типа с относительно высоким удельным сопротивлением (0,2 *ом·см* при легировании галлием). Эта область выращена в контакте с областью n-типа с малым удельным сопротивлением (0,003 *ом·см* при легировании мышьяком). Другой образец представляет собой лишь одну область p-типа с высоким удельным сопротивлением. Эти опыты подтверждают явление, предсказанное из анализа уравнений, полученных с помощью теории действующих масс, и состоящее в том, что остаточные доноры в кремнии уменьшают растворимость подвижного донора.

А — схема первоначального распределения примесей в двух кристаллах германия, использованных в одном и том же эксперименте. Степень легирования галлием (p-тип) одинакова в обоих кристаллах. В первом кристалле легирование переходит в n^+-тип на глубине 0,132 *см* вследствие введения мышьяка.

Б — схема состояния кристаллов после введения лития путем диффузии. В первом кристалле область с концентрацией лития, достигающей уровня существования p-типа проводимости или более, проникла до первоначального p—n^+-перехода, что привело к распределению n—n^+. Во втором кристалле область с концентрацией лития, достигающей уровня существования p-типа проводимости или более, проникла на глубину только 0,054 *см*, если судить по p—n-переходу. Малая растворимость в n^+-области приводит к тому, что p-область, занимающая 0,132 *см* первого кристалла, насыщается быстрее, чем та же самая область второго кристалла.

В — кривые легирования насыщенных диффузионным путем германиевых кристаллов, использованных в данном эксперименте. Показана концентрация всех примесей в двух кристаллах.

вижных акцепторов вместо подвижных доноров, как это было сделано в настоящей работе. Ясно также, что остаточные доноры в кремнии, если они создают избыток электронов, будут понижать растворимость подвижных доноров.

Авторам удалось продемонстрировать этот последний эффект качественно следующим образом. Для опыта был использован образец германия в виде прямоугольной призмы, одна часть которой p-типа была выращена с более высоким удельным сопротивлением (0,2 *ом·см*, легирована галлием), а смежная часть n-типа — с низким

удельным сопротивлением (0,003 *ом·см*, легирована мышьяком). От внешней поверхности части p-типа в образец диффундировал литий, помещенный на эту поверхность. Подобным же образом подвергался диффузионному насыщению контрольный образец, состоящий целиком из германия p-типа. В каждом случае применялась выдержка 50 час. и температура 375°. После этого оба образца были разрезаны пополам параллельно направлению диффузии (т. е. параллельно длинной оси образца и параллельно его широкой поверхности) и исследованы на p — n-переход методом выпрямляющих зондов. Результаты показаны на фиг. 3, где n-области с низким удельным электросопротивлением обозначены как n^+. На фиг. 3, *А* показано состояние образцов перед диффузией лития; на фиг. 3, *Б* — после 50 час.; на фиг. 3, *В* схематично показаны концентрации всех примесей в этих двух образцах. Видно, что в то время как глубина диффузии в образце, содержащем только p-область, составляет всего 0,054 *см*, в образце, содержащем область n-типа с низким удельным сопротивлением, она составляет 0,132 *см*, т. е. диффузия распространилась в образце на всю ширину области p-типа. Этот результат указывает на то, что n^+-слой действует как барьер для ионов лития вследствие их пониженной растворимости в данном слое. Это вызывает повышение концентрации лития в смежной p-области, в результате чего она полностью переходит в n-тип.

В опубликованной ранее работе [6] своеобразный ход растворимости чистого металлического лития в кремнии [11] в твердом состоянии объясняется температурной зависимостью. Дальнейшая экспериментальная работа показала, что результаты, относящиеся к более высоким температурам, ошибочны и находятся в противоречии с теорией, приводимой в настоящей и в ранее опубликованной работах. В настоящее время авторы пересматривают эту проблему и предполагают вскоре опубликовать откорректированные величины растворимости, а также обсуждение выдвинутой для объяснения ее теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C., Grünewald K., *Z. physikalische Chemie*, 40, 455 (1938).
2. Wagner C., *J. Chem. Phys.*, 18, 62 (1950).
3. Wagner C., *J. Chem. Phys.*, 19, 626 (1951).
4. Reiss H., *J. Chem. Phys.*, 21, 209 (1953).
5. Kröger F. A., Vink H. J., *Physica*, 20, 950 (1954).
6. Reiss H., Fuller C., *Phys. Rev.*, 97, 559 (1955).
7. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., Hannay N. B., Buehler E., *Acta Metall.*, № 1, 97 (1955).
8. Heising R. A., Editor, Quartz Crystals for Electrical Circuits, Chap. IX, p. 290, D. Van Nostrand Co., New York, 1946.
9. Prince M. B., *Phys. Rev.*, 93, 1204 (1954).
10. Morin F. J., Maita J. P., *Phys. Rev.*, 96, 28 (1954).
11. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., *Phys. Rev.* 91, 193 (1953).
12. Хансен М., Структура бинарных сплавов. Металлургиздат, 1941.

VIII. СПЛАВЫ КРЕМНИЯ С ГЕРМАНИЕМ

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ [1])

Джонсон, Христиан

Метод получения гомогенных сплавов германия с кремнием был описан Штёром и Клеммом [1], а также Вангом и Александером [2]. Мы приготовили серию германиево-кремниевых сплавов путем

Таблица

Сводка данных, полученных для германиево-кремниевых сплавов

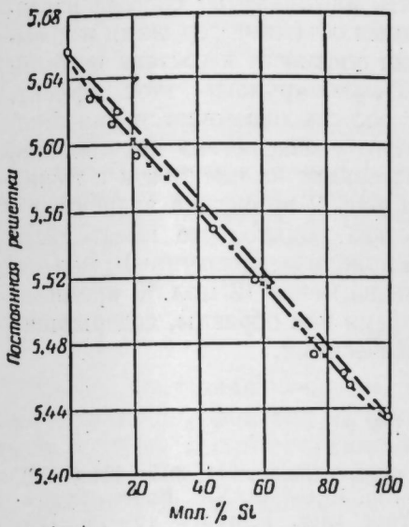
Обозначение сплава	Плотность	Постоянная решетки	Мол. % кремния	Ширина запрещенной зоны, *эв*
GS-23	2,80	5,461	85,8	1,15
GS-25	2,72	5,454	87,4	1,16
GS-26	3,03	5,473	75,7	1,13
GS-29	3,62	5,518	57,5	1,08
GS-30	3,95	5,549	44,3	1,05
GS-31	4,86	5,620	15,0	0,94
GS-34	4,89	5,613	13,5	0,93
GS-37	4,70	5,593	22,9	0,94
D-28	—	—	7,2[1])	0,83
D-31	—	—	4,3[1])	0,78
D-39	—	—	6,0[1])	0,81
D-40-*G*	—	5,626	12,6[1])	0,91
D-40-*S*	—	—	4,2[1])	0,78
D-40-*T*	—	—	7,4[1])	0,82
D-41	—	—	8,2[1])	0,84
200-*S*	—	—	0,7[1])	0,73
Ge	5,323	5,657	—	0,72
Si	2,328	5,434	—	1,20

[1]) Определено спектрографически с точностью до ±0,1 мол. %

[1]) Johnson E. R., Christian S. M., *Phys. Rev.*, 95, № 2, 560—561 (1954).

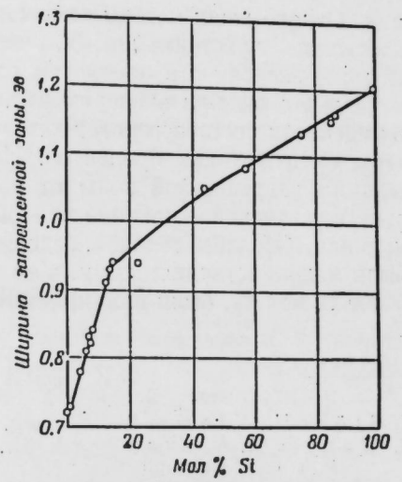
гомогенизации при высокой температуре и определили их состав, плотность, постоянную решетки и ширину запрещенной зоны.

Все сплавы были гомогенными в пределах точности рентгенографического метода. Химический состав материала был определен путем анализа на германий полярографическим методом [3].



Фиг. 1. Изменение параметра решетки в зависимости от концентрации кремния в мол. %.

× — значения по данным Штёра и Клемма, исправленные с учетом последних значений постоянной решетки для чистых Ge и Si; ○ — значения параметра решетки по данным, приведенным в настоящей работе.



Фиг. 2. Изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от концентрации кремния в мол.%.

Найдено, что этот метод анализа, если кремний является единственной химической примесью, дает ошибку измерения, меньшую ±1%. Ширина запрещенной зоны определялась оптическим методом на образцах, имеющих вполне определенную толщину, равную 0,50 *мм*. Ширина запрещенной зоны была принята равной энергии, соответствующей величине поглощения, которой обладает германий при принятой ширине запрещенной зоны (0,72 *эв*). В этой точке коэффициент абсорбции был равен 22,7 $см^{-1}$. Все абсорбционные кривые имели наклон, подобный наклону кривой для чистого германия [1]).

[1]) Наклон этих кривых, полученных для поликристаллических образцов, несколько отличается от кривых для монокристаллических образцов. Однако было получено достаточное количество данных на поликристаллических образцах, показывающих, что общий вид кривой, приведенной на фиг. 2 заметно не изменился бы, если все эти данные были бы получены на монокристаллических образцах.

В таблице собраны все данные, полученные для этих сплавов На фиг. 1 приведено изменение параметра решетки в зависимости от состава; эти данные согласуются в пределах ошибки эксперимента с данными, полученными Штёром и Клеммом [1].

Измерения постоянной решетки указывают на то, что должна наблюдаться нелинейная зависимость плотности от состава вследствие малого различия между атомными объемами германия и кремния. Однако наши методы измерения плотности и состава не были достаточно чувствительными, чтобы обнаружить этот эффект. Поэтому зависимость плотности от состава оказывается линейной в пределах ошибки эксперимента. Это указывает на возможность определения состава гомогенного материала по плотности с точностью до нескольких процентов. На фиг. 2 приведена зависимость ширины запрещенной зоны от состава. Видно, что имеет место заметное изменение наклона кривой приблизительно при 10 мол. % кремния. Образцы сплавов, содержащие менее 12 мол.% кремния, были монокристаллическими, в то время как образцы, содержащие более 12 мол.%, были поликристаллическими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stöhr H., Klemm W., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **241**, 305—424 (1939).
2. Wang C. C., Alexander B. H., Am. Inst. Min. Met. Engrs., Symposium on Semiconductors, New York City, February 15—18, 1954 (не опубликовано).
3. Gardels M. C. (будет опубликовано).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ[1])

Левитас

Измерения удельного сопротивления были проведены на гомогенных образцах германиево-кремниевых сплавов в температурном интервале 300—800° К. Для этих сплавов были установлены зависимости в области собственной проводимости. Измерения эффекта Холла и удельного сопротивления были проведены на германиево-кремниевых сплавах *p*-типа при температуре 77—300°К. Изменение подвижности в зависимости от состава указывает на наличие рассеяния, связанного с легированием.

Введение

Метод получения гомогенных сплавов германия и кремния был впервые опубликован Штёром и Клеммом [1] в 1939 г. Позднее такие сплавы были приготовлены Вангом и Александером [2] и Джонсоном и Христианом [3].

Доступность этих сплавов стимулировала значительный интерес к их свойствам. Сплавы представляют твердые растворы замещения, и поэтому кристаллическая структура типа алмаза сохраняется. Тем не менее периодичность решетки нарушается беспорядочным расположением атомов компонентов в узлах кристаллической решетки. Поэтому некоторые свойства, характерные для чистого германия и чистого кремния, нуждаются в повторном исследовании при получении сплавов.

Обычная зонная теория, основанная на одноэлектронном приближении решения волнового уравнения, строго зависит от допущения периодичности потенциала в кристалле. Можно ожидать, что в сплавах с нарушенной периодичностью четкая зонная структура не получится. Оптическое определение ширины запрещенной зоны в сплавах, проведенное Джонсоном и Христианом [3], основано на абсорбционных кривых, наклон которых подобен таковому для чистого германия. Это приводит к заключению, что поскольку концепция ширины запрещенной зоны остается в силе, то для каждого сплава имеет место четкая зонная структура. Если для сплавов действительно имеется четкая зонная структура, то можно предположить (как это сделал Герман [4]), каким образом должна деформироваться зонная структура германия, чтобы перейти

[1]) Levitas A., *Phys. Rev.*, 99, № 6, 1810—1814 (1955).

в зонную структуру кремния при изменении состава сплава от 0 до 100% кремния.

В связи с результатами измерений холловской подвижности, приводимыми ниже в данной работе, кажется вероятным существование нарушенной периодичности решетки, сильно влияющей на подвижность носителей в сплавах. Брукс [1]) предположил, что в неупорядоченном твердом растворе состав от одной области к другой изменяется только за счет нормальных статистических флуктуаций. Это вызовет пики и провалы на границах зон и деформацию энергетических зон, которые можно трактовать точно так же, как и деформационные потенциалы в теории термического рассеяния. Если, исходя из этого механизма, вычислить среднюю длину свободного пробега при рассеянии, то она будет убывать пропорционально множителю $\frac{1}{T}$, который появляется и при вычислении средней длины свободного пробега для термического рассеяния. Таким образом, рассеяние, связанное с легированием, трактуется как «замороженное» термическое рассеяние, и предполагаемая температурная зависимость для этого механизма рассеяния будет $T^{-0,5}$ в противоположность зависимости $T^{-1,5}$, ожидаемой для термического рассеяния. Очень важным параметром, определяющим величину рассеяния, связанного с легированием, является степень смещения границы зоны в зависимости от состава сплава. Этот параметр аналогичен параметру, описывающему степень смещения границы зоны с деформацией в теории термического рассеяния.

Брукс выполнил свои вычисления в то время, когда изменение ширины запрещенной зоны с составом не было известно. Он предположил, что ширина запрещенной зоны изменяется линейно в зависимости от состава сплава и что изменение ширины запрещенной зоны осуществляется в равной мере за счет границ зоны валентных электронов и зоны проводимости. На основе этого Брукс предсказал, что рассеяние, обусловленное легированием, больше, чем термическое рассеяние при комнатной температуре, если образцы будут содержать более 8% неосновного компонента. Тогда если мы допустим, что температурная зависимость рассеяния (обусловленного легированием), полученная Бруксом, правильна, то при отсутствии механизмов рассеяния, отличных от рассеяния, связанного с легированием, и термического рассеяния подвижность будет определяться уравнением

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_T} = AT^{0,5} + BT^{1,5}. \qquad (1)$$

В уравнении (1) μ_A — подвижность, связанная только с рассеянием от легирования, а μ_T — подвижность, связанная только с термическим рассеянием. Для термического рассеяния показатель степени 1,5, ожидаемый из акустической модели рассеяния, взят лишь для примера. Аргументы, приведенные ниже, требуют только, чтобы показатель степени, характеризующий связь термического рассеяния с обратной величиной подвижности, был больше, чем показатель степени, характеризующий связь рассеяния, обусловленного легированием. Из закона подвижности этого вида ясно, что при отсутствии других механизмов рассеяния наклон логарифмической кривой подвижности в зависимости от температуры с уменьшением температуры будет изменяться от значения, характерного только для термического рассеяния, до значения, характерного только для рассеяния, обусловленного легированием. Относительные значения коэффициентов A и B и величина рассеяния за счет других механизмов будут определяться независимо от величины рассеяния, обусловленного легированием.

[1]) Brooks H., частное сообщение.

Рассуждения, приведенные выше, основаны на предположении, что зависимость термического рассеяния от температуры может быть представлена в виде простого степенного закона. Для вычисления термического рассеяния требуется, чтобы колебания решетки были описаны в нормальных координатах. Обычное преобразование к нормальным координатам [6] приводит к выражению конфигуративной энергии системы при условии периодичности решетки в виде суммы квадратов. Очевидно, для сплавов эту проблему нужно вновь исследовать, прежде чем делать определенные заключения, касающиеся термического рассеяния.

Материалы и методы эксперимента

Сплавы, использованные в настоящей работе, были приготовлены сотрудником нашей лаборатории Вангом методом изотермической кристаллизации, позволяющим успешно избегать ликвационных явлений и получать гомогенные сплавы без отжига. Этот метод был описан ранее [2]. Использованный германий был очищен зонной плавкой до чистоты, соответствующей удельному сопротивлению при комнатной температуре более 40 *ом·см*. Ультрачистый кремний был получен от фирмы «Дюпон». В эти сплавы не вводилось никаких химических примесей. Концентрация примесей, согласно измерениям эффекта Холла, была порядка 10^{14} *атомов/см*^{3}. Гомогенность сплавов была подтверждена рентгеновским методом. Химическим анализом был определен состав, который численно выражался в атомных процентах кремния. Сплавы, использованные в настоящем исследовании, были большей частью поликристаллическими, за исключением монокристаллических образцов с 1 и 4% Si.

Проведенные электрические измерения включали в себя измерения удельного сопротивления в температурном интервале 300—800° К и измерения эффекта Холла в температурном интервале

77—300° К. Высокотемпературные измерения были проведены на образцах p-типа, за исключением образца n-типа с 7% Si. На основе этих измерений были построены кривые собственного удельного сопротивления для этих сплавов. Низкотемпературные измерения были проведены только на образцах p-типа. Как будет показано ниже, результаты этих измерений доказывают наличие рассеяния, обусловленного легированием. Напряженность магнитного поля, использованная при измерениях эффекта Холла, была 1300 гаусс. Измерения проводились стандартным потенциометрическим методом с применением зондов. Высокотемпературные измерения были выполнены в инертной атмосфере. Стабильность температуры при низкотемпературных измерениях была достигнута путем применения приспособления с большой тепловой емкостью, помещенного в сосуд Дьюара. Внешнее оборудование состояло из соответствующих коммутационных цепей и потенциометра Лидса и Нортрупа типа К.

Результаты

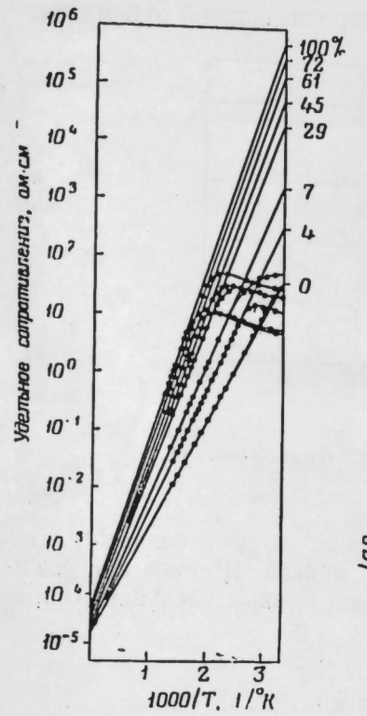
ОБЛАСТЬ СОБСТВЕННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Результаты высокотемпературных измерений удельного сопротивления показаны на фиг. 1, которая представляет собой зависимость удельного сопротивления от обратной температуры в полулогарифмическом масштабе. Собственные удельные сопротивления при комнатной температуре в зависимости от состава (фиг. 2) были получены путем экстраполяции результатов, приведенных на фиг. 1. Ясно видно, что кривые собственного сопротивления, приведенные на фиг. 1, могут быть представлены обычным законом в форме

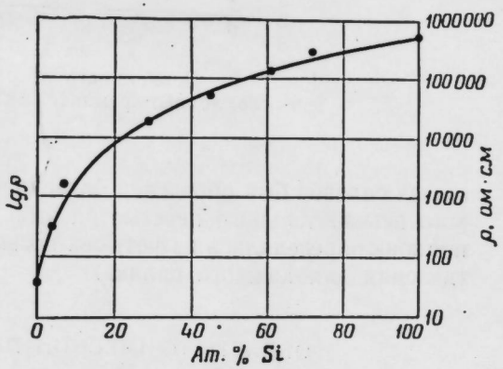
$$\rho = A \exp\left(\frac{E_g}{2kT}\right). \qquad (2)$$

Параметр E_g в зависимости от состава сплавов показан на фиг. 3. Его можно рассматривать как ширину запрещенной зоны для сплавов, хотя к этой интерпретации следует относиться осторожно. Если в сплавах не имеют места четкие границы зон, то E_g является эффективным энергетическим разрывом в том смысле, что он описывает данные удельного сопротивления в соответствии с обычным законом. Изменение ширины запрещенной зоны с составом, определенное оптически Джонсоном и Христианом [2], имеет следующий характер: в интервале от 0 до 15% кремния ширина запрещенной зоны линейно увеличивается от 0,72 до 0,94 *эв*. Далее происходит резкое изменение наклона, и ширина запрещенной зоны увеличивается линейно с меньшей интенсивностью до значения 1,20 *эв* для 100%-ного кремния. Герман [4], объясняя результаты оптических измерений, предположил, что для сплава с 15% кремния минимум в зоне проводимости скачкообразно смещается в k-пространстве. Если это верно, то данные по удельному сопротивлению для сплавов с содержанием кремния около 15% следовало бы интерпретировать в терминах модели, которая допускала бы существование двух типов носителей в зоне проводимости и требовала бы для полного описания два параметра E_g^1 и E_g^2.

Если теперь допустить, что фиг. 3 соответствует действительности, т. е. если принять, что она описывает ширину запрещенной зоны для сплавов в зависимости от состава, то можно отметить, что наклоны этой кривой в конечных точках находятся в согласии с результатами последних экспериментов, проведенных на германии и кремнии при высоких давлениях и опубликованных Бруксом [7]. Брукс сообщает, что, в то время как коэффициент изменения ширины запрещенной зоны германия в зависимости от давления положителен, результаты для кремния указывают на уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением приложенного давления. Однако следует отметить, что максимум на фиг. 3



Фиг. 1. Зависимость удельного сопротивления германиево-кремниевых сплавов от обратной температуры в интервале собственной проводимости. Показана экстраполяция собственных удельных сопротивлений до комнатной температуры.

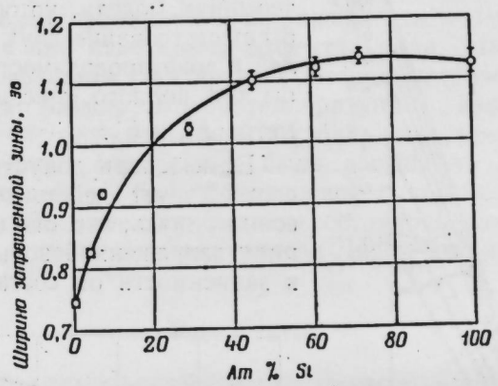


Фиг. 2. Зависимость собственного удельного сопротивления германиево-кремниевых сплавов при комнатной температуре от состава.

Удельное сопротивление ρ измерено в *ом·см*.

намечается лишь в пределах точности эксперимента и может быть ошибочным.

Кривая зависимости ширины запрещенной зоны от состава была ранее опубликована [8]. Она повторно приведена здесь потому, что за время, прошедшее после первоначальной публикации,



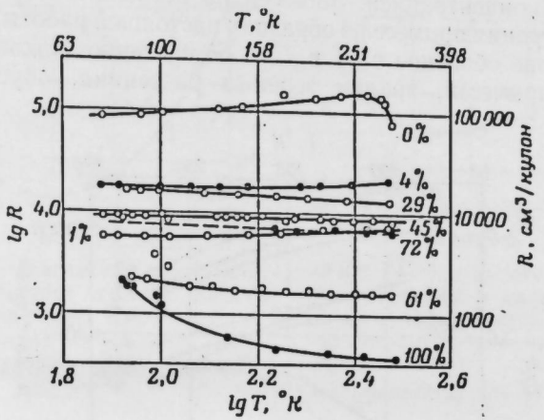
Ф и г. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны германиево-кремниевых сплавов от состава.

состав сплавов был определен более точно; это потребовало некоторого незначительного пересмотра этой кривой. Ширина запрещенной зоны определялась из четырех-восьми кривых удельного сопротивления для каждого сплава.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

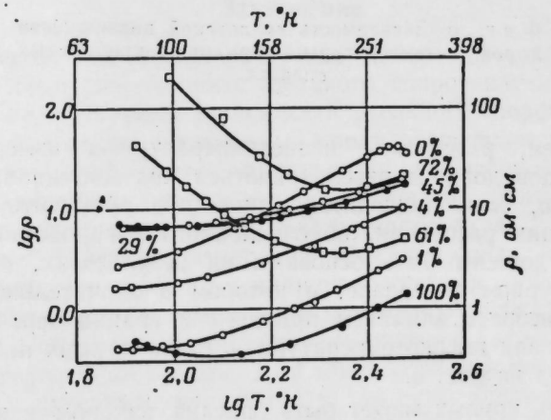
Изменение удельного сопротивления и эффекта Холла в поле напряженностью 1300 гаусс было выполнено на образцах сплавов *p*-типа в той части области примесной проводимости, которая простирается от 77 до 300° К. Результаты измерения эффекта Холла и удельного сопротивления приведены на фиг. 4 и 5 соответственно. Эти данные были скомбинированы для вычисления холловской подвижности для дырок, определяемой коэффициентом Холла и удельной электропроводностью; холловская подвижность приведена на фиг. 6. Из исследования образцов с 1, 4, 29 и 45% Si следует, что механизмы рассеяния, которые снижают подвижности ниже значений, ожидаемых из термического рассеяния, становятся более важными и все более вторгаются в область термического рассеяния. Это, несомненно, является следствием рассеяния, обусловленного легированием. Однако можно было ожидать уменьшения этого эффекта для образцов с 61 и 72% Si. Вместо этого эффект становится сильнее; более того, изменение наклона для образцов с 61 и 72%

не согласуется с предсказанной температурной зависимостью для рассеяния, обусловленного легированием. Можно попытаться объяснить эти изменения в наклоне на основе примесного рассеяния.



Ф и г. 4. Зависимость коэффициента Холла от температуры для восьми германиево-кремниевых сплавов *p*-типа.

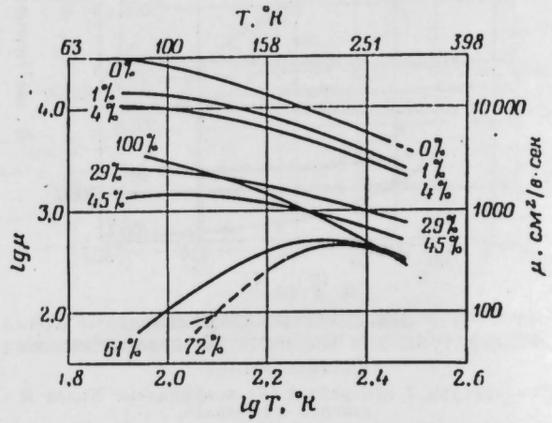
Температура *T* измерена в °К; коэффициент Холла *R* измерен в *см³/кулон*.



Ф и г. 5. Зависимость удельного сопротивления от температуры для восьми германиево-кремниевых сплавов *p*-типа.

Если провести сравнение с работой по монокристаллам *p*-типа, например с последней работой Морина и Майта [9], то в этой работе в том же температурном интервале не наблюдалось таких изменений, какие найдены в настоящей работе. Если провести сравнение с более

ранней работой по поликристаллическому кремнию p-типа, например с работой Пирсона и Бардина [10], то в ней были найдены изменения того же типа, какие встретились в настоящей работе, но для образцов с концентрацией примесей на несколько порядков выше, чем концентрация примесей в образцах настоящей работы. В то время как поведение образцов с 61 и 72% Si частично можно объяснить влиянием примесей, границ зерен и рассеяния, обусловленного



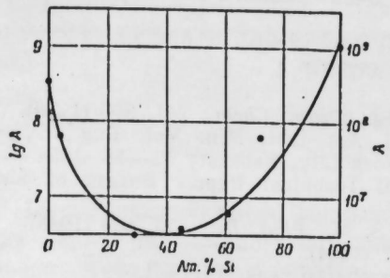
Ф и г. 6 Зависимость холловской подвижности дырок от температуры в германиево-кремниевых сплавах.

легированием, результаты низкотемпературных измерений для этих образцов должны рассматриваться как аномальные.

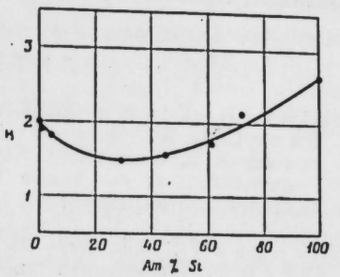
Очевидно, если приводятся какие-либо аргументы в пользу существования рассеяния, обусловленного легированием, то эти аргументы должны быть основаны на результатах, полученных в температурном интервале, в котором в значительной степени можно пренебречь влиянием примесей и границ зерен. Поэтому мы исследовали высокотемпературную часть кривых подвижности, приведенных на фиг. 6.

Эта часть кривых может быть описана законом в виде AT^{-x}. Таким образом, в германии и кремнии может иметься подвижность, связанная с решеточным рассеянием. Если справедливо, что рассеяние, обусловленное легированием, играет важную роль при комнатной температуре, то для сплавов показатель степени x в законе AT^{-x} имел бы значение, промежуточное между значением, типичным для рассеяния, обусловленного легированием, и значением, типичным для термического рассеяния. Более того, можно было бы ожидать, что коэффициент A будет уменьшаться за счет действия нового механизма

рассеяния. На фиг. 7 и 8 показаны кривые зависимости коэффициента A и показателя степени x от состава сплавов соответственно.



Ф и г. 7. Зависимость коэффициента A от состава сплава. Холловская подвижность дырок в германиево-кремниевых сплавах вблизи 300° К удовлетворяет равенству $\mu = AT^{-x}$.



Ф и г. 8. Зависимость экспонента x от состава сплава. Холловская подвижность дырок в германиево-кремниевых сплавах вблизи 300° К удовлетворяет равенству $\mu = AT^{-x}$.

Видно, что эти величины уменьшаются в соответствии с ожидаемой закономерностью при удалении от конечных точек этих кривых.

Заключение

Результаты высокотемпературных измерений позволили построить кривые собственного удельного сопротивления для этих сплавов. Наклон кривых зависимости удельного сопротивления от обратной температуры, построенных в полулогарифмическом масштабе, можно интерпретировать как величину запрещенной зоны сплавов; однако вследствие неопределенности зонной структуры сплавов следует осторожно подходить к этой интерпретации.

Низкотемпературные измерения эффекта Холла и удельного сопротивления указывают на наличие рассеяния, обусловленного легированием. Если бы можно было получить эти образцы в форме монокристаллов высокой чистоты, то, конечно, можно было бы сделать определенные выводы. Для таких образцов можно было бы применять в интервале температур те же типы анализов, которые использованы в настоящей работе до 300° К. При более низких температурах можно было бы ожидать, что минимумы кривых зависимости A и x от состава будут выражены сильнее. Для таких образцов, вероятно, возможно установить температурную зависимость рассеяния, обусловленного легированием, и установить соотношение между рассеянием, связанным с легированием, и термическим рассеянием. Для образцов, доступных в настоящее время, можно провести измерение при несколько более высоких темпера-

турах, хотя и вне области собственной проводимости, и наблюдать постепенное уменьшение влияния рассеяния, обусловленного легированием. Кривые A и x не имеют очень резкого минимума.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stohr H., Klemm W., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 241, 305 (1939).
2. Wang C. C., Alexander B. H., Am. Inst. Min. Met. Eng., Symposium on Semiconductors, New York City, February 15—18, 1954 — не опубликовано; см. также Final Technical Report Bureau of Ships Contract № NOBSr-63180.
3. Johnson E. R., Christian S. M., *Phys. Rev.*, 95, 560 (1955).
4. Herman F., *Phys. Rev.*, 95, 847 (1954).
5. Зейтц Ф., Современная теория твердого тела, ГИТТЛ, 1949.
6. Brooks H., *Phys. Rev.*, 98, 244 (T) (1955).
7. Levitas, Wang, Alexander, *Phys. Rev.*, 95, 846 (1954).
8. Morin F. J., Maita J. P., *Phys. Rev.*, 96, 23 (1954).
9. Pearson G. L., Bardeen J., *Phys. Rev.*, 75, 865 (1949).

ТВЕРДОСТЬ ГЕРМАНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ [1])

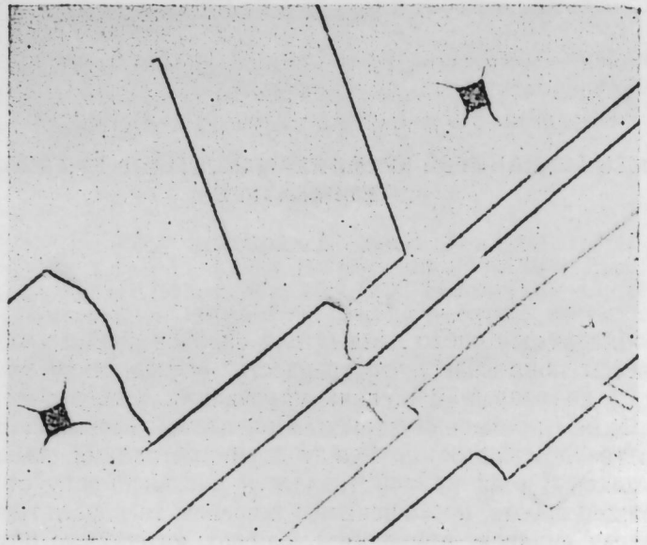
Ванг, Александер

Преобладающее число данных для сплавов двойных металлических систем показывает, что твердость, предел текучести, предел прочности на разрыв и степень упрочнения элемента возрастают с добавлением примесных атомов. При полной взаимной растворимости в твердом состоянии между двумя металлами обычно получается максимум на кривой твердости в зависимости от состава. В настоящей работе, посвященной измерению твердости германиево-кремниевых сплавов, приводятся, однако, интересные результаты, которые отклоняются от этой общей закономерности.

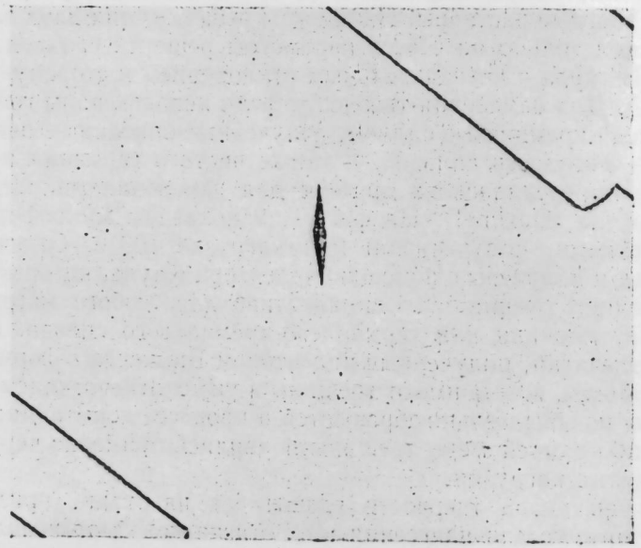
Как германий, так и кремний являются элементами четвертой группы, имеющими кубическую структуру типа алмаза. Диаграмма состояния системы германий — кремний была построена Штёром и Клеммом [1], и было найдено, что они образуют непрерывные твердые растворы. Параметры решетки этих двух элементов отличаются только на 4%, а параметры решетки сплавов следуют закону Вегарда с незначительным отклонением в сторону меньших значений. Для измерения твердости были использованы гомогенные германиево-кремниевые сплавы, полученные описанным ранее методом [2]. Твердость сплавов, а также чистого германия и чистого кремния определялась на приборе для измерения микротвердости типа Лейтца (Durimet). На фиг. 1, 2 показаны микрофотографии с отпечатками, полученными при нагрузке 100 *г*. Отпечатки на фиг. 2 были получены с помощью инденторa Кнупа, который обычно не оставляет трещин. Это справедливо для любого материала — германия, кремния или германиево-кремниевого сплава. В то же время отпечатки, полученные индентором Виккерса в форме алмазной пирамиды, всегда имеют трещины в углах отпечатка (см. фиг. 1). Трещины не обязательно образуются в процессе испытания; в одном случае по крайней мере трещины появились примерно через 2 сек. после снятия нагрузки.

Так как числа твердости зависят от нагрузки, прилагаемой к индентору, то для нанесения всех отпечатков была использована фиксированная нагрузка в 100 *г*, так что сплавы различной твердости можно было сравнивать между собой. Нагрузки больше 100 *г*

[1]) Wang C. C., Alexander B. H., *Acta Metall.*, 3, 515—516 (1955).



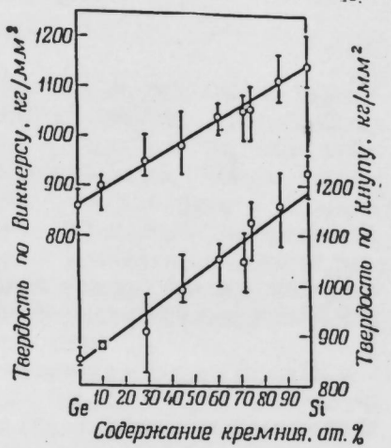
Ф и г. 1. Отпечатки при измерении твердости по Виккерсу на германиево-кремниевом сплаве с 10 ат. % кремния, нагрузка 100 *г*. × 250.



Ф и г. 2. Отпечатки при измерении твердости по Кнупу на германиево-кремниевом сплаве с 10 ат. % кремния, нагрузка 100 *г*. × 250.

вызывают скалывание и растрескивание и очень затрудняют проведение измерений. Время приложения нагрузки было стандартным и равнялось 15 сек. Исследуемые поверхности травились в водном растворе HNO_3 и HF.

Значения твердости, определенные из таких малых отпечатков, имеют большой разброс для каждого сплава, как показано на фиг. 3, на которой изображена кривая зависимости твердости от концентрации для германиево-кремниевых сплавов. Каждая точка твердости есть среднее по крайней мере из шести отпечатков. Несмотря на большой разброс данных, интересно, что явного максимума на кривых зависимости твердости от состава нет. Таким образом, можно сделать вывод, что кремний действительно разупрочняется по мере добавления растворенных атомов германия.



Ф и г. 3. Твердость германиево-кремниевых сплавов, полученная методом вдавливания. Нагрузка 100 *г*. ○—среднее из шести или более измерений.

Упрочнение элемента при введении растворенных атомов было объяснено Моттом и Набарро [3] и Коттреллом [4] на основе взаимодействия между дислокациями и растворенными атомами. Позднее Фишер [5] указал на влияние ближнего порядка на упрочнение. Кроме того, Дорн, Петроковский и Титц [6] обнаружили на некоторых алюминиевых сплавах, что часть упрочнения твердого раствора должна быть связана с влиянием валентности. Растворенные атомы, сильно отличающиеся по валентности от основного элемента, дают больший упрочняющий эффект.

Настоящий случай, когда кремний разупрочняется по мере добавления германия, нельзя объяснить на основе теории упрочнения твердого раствора для обычных металлических систем. Кроме того, тот факт, что твердость, по-видимому, линейно изменяется с составом, приводит к предположению, что твердость сплава при комнатной температуре, возможно, пропорциональна числу имеющихся связей различного рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stöhr H., Klemm W., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 241, 305 (1939).
2. Wang C. C., Alexander B. H., AIME Symposium on Semiconductors, New York, February 15—18, 1954.

3. Mott N. F., Nabarro F. R. N., Report on the Strength of Solids, Physical Society, London, 1948; Mott N. F., Imperfections in the Nearly Perfect Crystals, edited by W. Shockley, John Wiley, New York, 1952.
4. Cottrell A. H., Report on the Strength of Solids, Physical Society, London, 1948.
5. Ficher J. C., *Acta Met.*, 2, 9 (1954)
6. Dorn J. E., Pietrokowsky P., Tietz T. E., *Trans. AIME*, 188, 933 (1950).

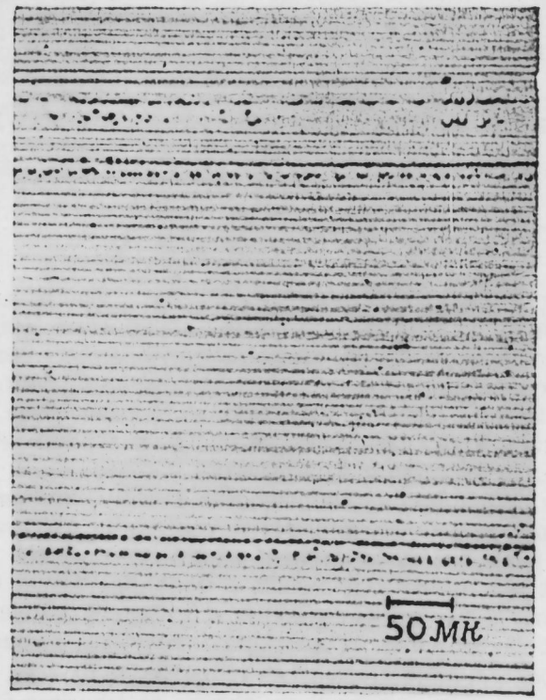
ДИСЛОКАЦИИ В МЕСТАХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ФЛУКТУАЦИЙ В ГЕРМАНИЕВО-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВАХ [1])

Госс, Бенсон, Пфанн

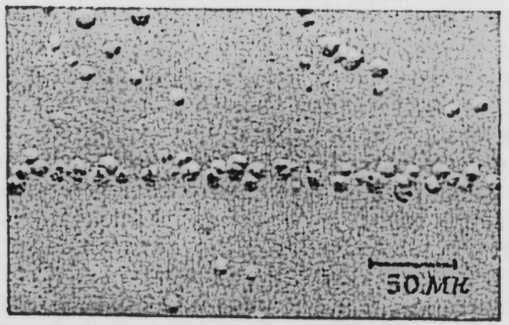
В монокристаллах германиевых сплавов, выращенных из расплава, были обнаружены необычные ряды дислокаций. Ряды, по-видимому, представляют собой краевые дислокации, расположенные параллельно тем последовательным положениям, которые принимает поверхность раздела жидкость — твердая фаза в процессе затвердевания. Они возникают из-за флуктуаций концентрации примеси, а отсюда и параметра решетки у поверхности раздела фаз. Дислокации, по-видимому, образуются потому, что они понижают энергию упругих напряжений между соседними слоями кристалла, имеющими различные параметры решетки.

Такие дислокации наблюдались в монокристаллах сплавов германия с 6 ат. % кремния, германия с 0,2 ат. % олова и германия с 0,2 ат. % бора, но никогда не были обнаружены в монокристаллах германия или кремния, содержащих менее $\sim 10^{-4}$ ат. % примеси. На фиг. 1 показан срез кристалла сплава германия с 6 ат. % кремния вдоль плоскости (111), почти параллельной направлению выращивания. Поверхность была отполирована и протравлена смесью CP-4, которая выявляет краевые дислокации в германиевых сплавах в виде ямок травления [1] и которая вследствие изменения скорости травления в зависимости от состава выявляет флуктуации в концентрации кремния в виде полос, параллельных положениям поверхности кристаллизации. Следует отметить, что: 1) ямки располагаются строго параллельно полосам, что вполне соответствует причине их возникновения; 2) ряды имеют тенденцию появляться парами; это может быть связано с тем, что за повышением концентрации кремния сразу же следует ее падение; 3) ямки появляются только вдоль некоторых полос; это, по-видимому, обусловлено тем, что дислокации образуются лишь тогда, когда градиент концентрации достигает критического значения, связанного с упругим напряжением, необходимым для образования дислокации. На фиг. 2 на микрофотографии с большим увеличением показано, что интервалы и расположение ямок травления менее закономерны, чем вдоль типичных границ волокнистой структуры в германии [1].

[1]) Goss A. J., Benson K. E., Pfann W. G., *Acta Metall.*, 4, № 3, 332—333 (1956).



Фиг. 1. Дислокационные ямки травления, лежащие вдоль полос роста в монокристалле из сплава германия с 6 ат.% кремния.



Фиг. 2. Фотография, подобная приведенной на фиг. 1, при большем увеличении.

Минимальное значение линейной плоскости дислокаций ρ, возникающих из-за резкого изменения концентрации примеси ΔC у поверхности кристаллизации, можно оценить при допущении, что все макроскопические упругие напряжения снимаются за счет дислокаций. Каждая краевая дислокация снимает упругое напряжение, равное вектору Бюргерса b, который для германия равен $\frac{a}{\sqrt{2}}$ [110]. Можно легко показать, что если изменение концентрации ΔC приводит к изменению параметра решетки на величину Δa_0, то ρ будет определяться соотношением

$$\rho = \Delta C \frac{da_0}{dc} \frac{\sqrt{2}}{a_0^2}, \qquad (1)$$

где $\frac{da_0}{dc}$ — изменение параметра решетки на единицу изменения концентрации примеси. Для германиево-кремниевых сплавов с небольшим содержанием кремния $\frac{da_0}{dc}$ равно примерно $2{,}8 \cdot 10^{-11}$ *см* на 1 ат. % кремния [2], а a_0 для германия равно $5{,}6 \cdot 10^{-8}$ *см*. Отсюда ΔC, равное 0,1 ат. % кремния (что, по-видимому, является приемлемым значением для этих кристаллов), будет создавать, согласно уравнению (1), около 1200 дислокаций на 1 *см*. В кристалле, приведенном на фиг. 2, плотность дислокаций составляет примерно 1400, а на фиг. 1, возможно, в два раза больше. Из этих данных следует, что при резком изменении концентрации примеси примерно на 0,1 ат. % или более можно ожидать, по-видимому, появления рядов краевых дислокаций в германии.

Так как краевые дислокации значительно снижают время жизни носителей в германии [3], то ряды, подобные описанным в настоящей работе, могут быть причиной сравнительно низких времен жизни, которые наблюдаются в германиево-кремниевых сплавах. Мы, так же как и Эллис [4], наблюдали дислокации у p — n-переходов, полученных методом наплавления. Они должны увеличивать ток насыщения и в некоторой степени уменьшать накопление введенных носителей у p — n-перехода.

Итак, микроскопические флуктуации концентрации примеси, подобные описанным в настоящей работе, являются эффективным механизмом образования дислокаций в кристаллах, выращенных из расплава, даже в отсутствие макроскопической сегрегации, которую ранее считали источником дислокаций [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel F. L., Pfann W. G., Corey H. E., Thomas E. E., *Phys. Rev.*, 90, 489 (1953).
2. Johnson E. R., Christian S. M., *Phys. Rev.*, 95, 560 (1954).
3. Vogel F. L., Read W. T., Lokell L. C., *Phys. Rev.*, 94, 1791 (1954).
4. Ellis S. G., *J. Appl. Phys.*, 26, 1140 (1950).
5. Chalmers B., *Trans. Am. Soc., Metals*, 47A, 84—106 (1955).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ КРЕМНИЯ

Пирсон. Характеристики и применение полупроводников 9
Чапин, Фуллер, Пирсон. Солнечная батарея Белл 19
Принс. Разработка мощных кремниевых диодов 30

II. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО КРЕМНИЯ

Оно, Мачушима. О получении чистого кремния 37
Литтон, Андерсен. Кремний высокой чистоты 68
Тойерер. Удаление бора из кремния путем обработки водородом, содержащим пары воды 80

III. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ. ЗОННАЯ ПЛАВКА КРЕМНИЯ

Кек. Бестигельная плавка кремния 88
Дэвис, Калверли, Левер. Плавка твердых тел подвижной зоной, расплавляемой электронной бомбардировкой 94
Таненбаум, Вальдес, Бюлер, Ханней. Кремниевые транзисторы с *n—p—n*-переходом, полученным выращиванием 97
Раньян. Выращивание монокристаллов кремния и германия большого диаметра 110
Тафт, Хорн. Зонная очистка кремния 112
Грин. Приготовление затравочных кристаллов 119

IV. СТРУКТУРНЫЕ НЕСОВЕРШЕНСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Биллиг. Двойники роста в кристаллах с низким координационным числом 120
Биллиг. Дефекты, вызванные термическими напряжениями в кристаллах, выращенных из расплава 131
Биллиг. Рост и дефекты полупроводниковых кристаллов 163
Биллиг, Холмс. Некоторые наблюдения по росту и травлению кристаллов со структурой алмаза или цинковой обманки 185

Оберли. Ямки травления и дислокации в германии и кремнии 188
Френкс, Гич, Чёрчмен. Пластинчатые дефекты в монокристаллах кремния 192
Кайзер, Кон. Двойное лучепреломление и двойникование в кремнии . . 197
Спрей. Простой метод травления для выявления дислокаций в кремнии 200
Фогель, Ловелл. Дислокационные ямки травления в кристаллах кремния 202
Дэш. Осаждения меди на дислокациях в кремнии 208
Бардсли, Строгэн. Спиральные ямки травления в кремнии 215

V. СВОЙСТВА КРЕМНИЯ

Хониг. Изучение возгонки кремния с помощью масс-спектрометра . . . 218
Кроуфорд, Швейнлер, Стивенс. О водороде в германии и кремнии . . . 223
Папазьян, Вольский. Летучие примеси в кремнии и германии 226
Лоу, Франсуа. Адсорбция газа поверхностью кремния 228
Мак-Скимин, Бонд, Бюлер, Тил. Измерения упругих постоянных монокристаллов кремния и их термических коэффициентов 243
Эйзнер. Испытание на растяжение кремниевых нитей. 245
Каррузерс, Гебалл, Розенберг, Циман. Теплопроводность германия и кремния между 2 и 300° К. 248
Вальдес. Измерение удельного сопротивления и времени жизни полупроводников 253
Кример. Измерение удельного сопротивления кремния 261
Артур, Бардсли, Гибсон, Хогарт. Об измерении времени жизни неосновных носителей тока в кремнии *n*-типа 265
Хогарт. Об измерении времени жизни неосновных носителей в кремнии 279
Людвиг, Ваттерс. Дрейфовая подвижность и подвижность, определяемая из проводимости в кремнии 286
Пол, Пирсон. Зависимость удельного сопротивления кремния от давления 293
Карлсон. Свойства кремния, легированного марганцем 299
Ньюмен. Фотопроводимость кремния, легированного золотом 310
Фоулер, Левеск. Оптический метод определения ширины базы в выращенных *n — p — n*-кристаллах кремния 313
Куртц, Кулен, Авербах. Влияние дислокаций на время жизни неосновных носителей в полупроводниках 316

VI. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КРЕМНИЯ

Мейбург. Осаждение примесей на дислокациях в термически обработанном кремнии 332
Фуллер, Дитценбергер, Ханней, Бюллер. Изменения удельного сопротивления монокристаллов кремния вследствие термической обработки 334
Дэш. Влияние деформации кристалла на изменение удельного сопротивления кремния при термической обработке 337
Бемский. Закалочные центры рекомбинации в кремнии 340
Доменикели, Ли, Номура, Стивенсон. Влияние термической обработки на удельное сопротивление кремния 346

VII. РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ

Данлэп, Бом, Маон. Диффузия примесей в кремнии 351
Фуллер, Северинс. Подвижность примесных ионов в германии и кремнии 352
Фуллер, Дитценбергер. Диффузия донорных и акцепторных элементов в кремнии 362
Стразерс. Растворимость и коэффициенты диффузии золота, железа и меди в кремнии 387
Миллер, Саведж. Диффузия алюминия в монокристаллическом кремнии 389
Рейс, Фуллер. Влияние дырок и электронов на растворимость лития в кремнии, легированном бором 395

VIII. СПЛАВЫ КРЕМНИЯ С ГЕРМАНИЕМ

Джонсон, Христиан. Некоторые свойства германиево-кремниевых сплавов. 414
Левитас. Электрические свойства германиево-кремниевых сплавов . . . 417
Ванг, Александер. Твердость германиево-кремниевых сплавов при комнатной температуре 427
Госс, Бенсон, Пфанн. Дислокации в местах концентрационных флуктуаций в германиево-кремниевых сплавах 431

КРЕМНИЙ

Редактор *Н. М. ЛЬВОВА* Художник *Б. И. Фомин* Технический редактор *С. В. Приданцева*
Сдано в производство 12/X 1959 г. Подписано к печати 29/II 1960 г.
Бумага 60×92¼=13,6 бум. л. 27,2 печ. л. Уч.-изд. л. 24,6. Изд. № 20/3642. Цена 19 р. 20 к.
Заказ 1921.

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

Типография № 4 УПП Леисовнархоза. Ленинград, Социалистическая, 14.