

Б. И. БОЛТАК

ДИФФУЗИЯ  
В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Физматгиз 1964

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	7
Введение . . . . .	11
<b>Глава I. Структурные дефекты и примеси в полупроводниках</b>	<b>13</b>
§ 1. Введение . . . . .	13
§ 2. Реальные кристаллы . . . . .	15
§ 3. Влияние температуры на концентрацию тепловых дефектов . . . . .	18
§ 4. Радиационные дефекты в кристаллах . . . . .	20
§ 5. Дефектообразование и прочность химических связей в кристаллах . . . . .	24
§ 6. Примеси в полупроводниках . . . . .	30
§ 7. Энергетические уровни примесей . . . . .	32
§ 8. Распределение электронов по квантовым состояниям в примесных полупроводниках . . . . .	36
§ 9. Компенсированные примеси . . . . .	39
§ 10. Центры окрасивания в изолирующих кристаллах и полупроводниках . . . . .	43
§ 11. Дислокации . . . . .	47
§ 12. Химическая связь в полупроводниках . . . . .	51
<b>Л и т е р а т у р а . . . . .</b>	<b>54</b>
<b>Глава II. Кинетика процессов самодиффузии и диффузии примесей в твердых телах . . . . .</b>	<b>56</b>
§ 1. Основные представления о кинетике диффузионных процессов в твердых телах . . . . .	56
§ 2. Диффузия и теория абсолютных скоростей реакций . . . . .	60
§ 3. Диффузия в твердых растворах внедрения . . . . .	66
§ 4. Самодиффузия в металлах и других элементарных кристаллах . . . . .	72
§ 5. Диффузия в твердых растворах замещения . . . . .	79
§ 6. Влияние примесей (третьей компоненты) на скорость диффузии в металлах и сплавах . . . . .	80

§ 7. Термодинамическое описание диффузии в многокомпонентных системах . . . . .	82
§ 8. Эффект Киркендолла . . . . .	86
§ 9. Реактивная диффузия . . . . .	91
§ 10. Диффузия и механизм образования полупроводниковых пленок при окислении металлов . . . . .	93
<b>Л и т е р а т у р а . . . . .</b>	<b>96</b>
<b>Г л а в а III. Некоторые вопросы теории диффузии в полупроводниках и ионных кристаллах . . . . .</b>	<b>97</b>
§ 1. Взаимодействие примесных ионов и комплексобразование при диффузии в полупроводниках . . . . .	97
§ 2. Кулоновское взаимодействие при вакантном механизме диффузии в полупроводниках. Коэффициент диффузии и уровень химического потенциала в полупроводниках . . . . .	101
§ 3. Самодиффузия и ионная проводимость в полярных кристаллах . . . . .	106
§ 4. Комплексообразование и диффузия примесей в полярных кристаллах . . . . .	110
§ 5. Соотношение Эйнштейна. Причины наблюдающихся отклонений . . . . .	115
§ 6. К вопросу об аномальной скорости диффузии некоторых примесей в германии и кремнии . . . . .	118
<b>Л и т е р а т у р а . . . . .</b>	<b>121</b>
<b>Г л а в а IV. Математические основы процессов диффузии . . . . .</b>	<b>122</b>
§ 1. Введение . . . . .	122
§ 2. Общее решение уравнения диффузии в случае неограниченного тела . . . . .	123
§ 3. Частные случаи решения уравнения диффузии для неограниченного тела . . . . .	126
§ 4. Решение уравнения диффузии для полуограниченного тела . . . . .	131
§ 5. Решение уравнения диффузии для тела конечных размеров со связывающими границами . . . . .	138
§ 6. Диффузия в поле внешних сил, или вынужденная диффузия . . . . .	146
§ 7. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии . . . . .	160
<b>Л и т е р а т у р а . . . . .</b>	<b>165</b>
<b>Г л а в а V. Методы исследования диффузии в полупроводниках . . . . .</b>	<b>166</b>
§ 1. Введение . . . . .	166
§ 2. Метод снятия слоев . . . . .	167

§ 3. Абсорбционные методы . . . . .	172
§ 4. Метод продольного среза . . . . .	184
§ 5. Метод электронно-дырочного перехода . . . . .	187
§ 6. Метод фотоэ. д. с. . . . .	197
§ 7. Метод электропроводности . . . . .	201
§ 8. Емкостный метод . . . . .	204
§ 9. Определение диффузионных параметров . . . . .	207
Л и т е р а т у р а . . . . .	208
Г л а в а VI. Диффузия в германии . . . . .	209
§ 1. Диффузия и электрическая активность примесей в германии . . . . .	209
§ 2. Термическая конверсия и диффузионные процессы в германии . . . . .	215
§ 3. Диффузия меди в германии . . . . .	218
§ 4. Влияние постоянного электрического поля на диффузию меди в германии . . . . .	223
§ 5. Влияние структурных дефектов в германии на диффузию и акцепторные свойства меди . . . . .	225
§ 6. О механизме диффузии меди в германии . . . . .	230
§ 7. Диффузия и серебра, золота, никеля и железа в германии . . . . .	232
§ 8. Диффузия лития в германии . . . . .	235
§ 9. Влияние примесей на диффузию в германии . . . . .	238
§ 10. Самодиффузия в германии . . . . .	247
§ 11. Влияние примесей на самодиффузию германия . . . . .	250
§ 12. Испарение примесей из германия . . . . .	253
§ 13. Проникновение, растворение и диффузия газов в германии . . . . .	258
Л и т е р а т у р а . . . . .	262
Г л а в а VII. Диффузия в кремнии . . . . .	264
§ 1. Диффузия донорных и акцепторных примесей в кремнии . . . . .	264
§ 2. Диффузия меди в кремнии . . . . .	272
§ 3. Диффузия и подвижность ионов лития в кремнии . . . . .	275
§ 4. Быстродиффундирующие акцепторы в кремнии . . . . .	276
§ 5. Влияние постоянного электрического поля на диффузию золота и серебра в кремнии . . . . .	281
§ 6. О некотором различии в механизме диффузии примесей в германии и кремнии . . . . .	284
§ 7. Проникновение, растворение и диффузия газов в кремнии . . . . .	288
Л и т е р а т у р а . . . . .	294

Г л а в а VIII. Диффузия в элементарных полупроводниках	296
§ 1. Введение . . . . .	296
§ 2. Структурные особенности серы, селена и теллура	297
§ 3. Самодиффузия в сере . . . . .	302
§ 4. Самодиффузия в селене . . . . .	303
§ 5. Диффузия ртути в селене . . . . .	306
§ 6. Диффузия некоторых примесей в селене . . . . .	312
§ 7. Диффузия в теллуре . . . . .	317
§ 8. Самодиффузия в фосфоре . . . . .	317
§ 9. Самодиффузия в графите . . . . .	319
Л и т е р а т у р а . . . . .	324
Г л а в а IX. Диффузия в окислах . . . . .	326
§ 1. Окисные полупроводники . . . . .	326
§ 2. Диффузия в закиси меди . . . . .	329
§ 3. Самодиффузия в окиси цинка . . . . .	333
§ 4. Самодиффузия в окислах группы железа . . . . .	337
§ 5. Диффузия в других окислах . . . . .	341
§ 6. Самодиффузия катионов и механизм образования шпинелей при реакции в твердом состоянии . . . . .	346
Л и т е р а т у р а . . . . .	353
Г л а в а X. Диффузия в полупроводниковых соединениях	355
§ 1. Полупроводниковые соединения . . . . .	355
§ 2. Самодиффузия и диффузия примесей в сульфиде свинца . . . . .	357
§ 3. Самодиффузия и диффузия примесей в теллуриде и селениде свинца . . . . .	366
§ 4. Диффузия сурьмы и олова в $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{HgSe}$ . Самодиффузия в $\text{ZnS}$ . . . . .	372
§ 5. Возникновение полупроводниковых слоев на металлах при реактивной диффузии . . . . .	378
§ 6. Диффузия в интерметаллических соединениях . . . . .	379
Л и т е р а т у р а . . . . .	392
Г л а в а XI. Растворимость примесей в полупроводниках . . . . .	393
§ 1. Введение . . . . .	393
§ 2. Основные закономерности образования твердых растворов . . . . .	394
§ 3. «Разбавленные» твердые растворы в полупроводниках. Аналогия со слабыми электролитами . . . . .	397
§ 4. Электролитическая модель растворения примесей в полупроводниках . . . . .	399
§ 5. Взаимное влияние донорных и акцепторных примесей на их растворимость в полупроводниках . . . . .	404

§ 6. Растворимость и комплексообразование. Учет кулоновского взаимодействия между ионизованными примесями . . . . .	407
§ 7. О коэффициенте сегрегации. Зависимость коэффициента сегрегации от температуры . . . . .	408
§ 8. Растворимость и коэффициенты сегрегации примесей в германии . . . . .	412
§ 9. Растворимость и коэффициенты сегрегации примесей в кремнии . . . . .	422
§ 10. О ретроградной растворимости примесей в германии и кремнии . . . . .	430
§ 11. Влияние донорно-акцепторного взаимодействия на растворимость примесей в германии и кремнии (экспериментальные данные) . . . . .	432
§ 12. Растворимость примесей в бинарных полупроводниковых соединениях . . . . .	437
§ 13. Полупроводниковые системы с неограниченной растворимостью . . . . .	440
§ 14. Сегрегация примесей и очистка вещества при направленной кристаллизации . . . . .	443
§ 15. Элементы теории распада твердых растворов . . . . .	445
§ 16. Кинетика распада твердого раствора лития в германии . . . . .	449
§ 17. Распад твердых растворов меди и никеля в германии и кремнии . . . . .	457
Л и т е р а т у р а . . . . .	460

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Диффузия в металлах и сплавах является сравнительно старой проблемой, которая в течение ряда лет успешно разрабатывается многими физическими и металлургическими лабораториями мира. Накопленный здесь экспериментальный и теоретический материал имеет большое значение для решения многих задач современной техники и является ценным вкладом в развитие теории твердого тела. Исследованиям же диффузионных процессов в полупроводниках до последнего времени не уделялось должного внимания. Между тем бурное развитие этой важной области физики, создание ряда полупроводниковых приборов и внедрение полупроводниковых материалов в технику требуют, наряду с изучением электрических, фотоэлектрических, термоэлектрических и других свойств полупроводников, также всестороннего исследования процессов диффузии и самодиффузии в этих веществах. Ценность таких исследований не ограничивается решением частных технологических задач. Изучение процессов диффузии в полупроводниках имеет также большое научное значение. Эти исследования особенно важны для углубления наших представлений о механизме влияния примесей и дефектов на физические свойства полупроводников.

В предлагаемой монографии мы попытались обобщить и систематизировать накопленный за последние годы (до 1960 г.) экспериментальный материал по диффузии примесей и самодиффузии в различных полупроводниковых материалах. Часть этого материала была получена в лаборатории диффузионных процессов Института полупроводников АН СССР. Экспериментальному материалу предпосланы главы, в которых излагаются основы теории диффузии в твердых телах и, в частности, в полупроводниках.

Первая глава содержит краткое описание дефектов, наиболее часто встречающихся в полупроводниковых кристаллах. Учет этих дефектов позволяет понять механизм самодиффузии и диффузии примесей в реальных кристаллах.

Во второй главе излагаются основные физические представления и теория процессов самодиффузии и гетеродиффузии в твердых телах. Третья глава посвящена некоторым специфическим особенностям процессов диффузии в полупроводниках и ионных кристаллах. В двух последующих главах изложены математические основы диффузии (гл. IV) и описаны экспериментальные методы исследования диффузии в полупроводниках (гл. V).

Скорость диффузии тесным образом связана с растворимостью диффундирующих частиц в веществе. Последнее можно проследить на примере диффузии и растворимости примесей в германии и кремнии (см. § 6 гл. III). Такая взаимосвязь между диффузией и растворимостью вызывается тем, что оба эти явления во многом обуславливаются одними и теми же факторами. Поэтому в последнее время замечается естественное стремление к одновременному изучению диффузии и растворимости примесей в полупроводниках. Подобное комплексное исследование позволяет глубже понять природу диффузионных процессов, наблюдающихся в веществе. В связи с этим мы включили в монографию специальную главу (гл. XI), посвященную растворимости примесей в полупроводниках и распаду полупроводниковых твердых растворов. Эта глава не претендует на исчерпывающее освещение вопроса, а должна лишь помочь читателю правильно ориентироваться при постановке диффузионных исследований и решении некоторых прикладных задач.

Проблемы, связанные с диффузионными методами изготовления полупроводниковых приборов, и другие прикладные вопросы диффузии в полупроводниках, естественно, не могли быть включены в эту книгу.

Мы отчетливо сознаем, что предлагаемая монография не лишена ряда недостатков. Насколько нам известно, эта монография является первой попыткой не только в отечественной, но и в мировой литературе систематизировать и изложить с единой точки зрения вопросы диффузии



в полупроводниках. Поэтому нам кажется, что она будет полезна для лиц, соприкасающихся в своих исследованиях и производственной работе с вопросами диффузии в полупроводниках. Мы будем благодарны читателям за все критические замечания, которые могли бы быть учтены в будущем.

Считаем своим приятным долгом поблагодарить проф. В. П. Жузе, проф. М. И. Корнфельда и проф. А. Р. Регеля за ряд ценных замечаний, сделанных ими при просмотре рукописи. Мы благодарны нашим сотрудникам Г. С. Куликову и Р. Ш. Малковичу, а также Антонине Васильевне Болтакс за большую помощь, которую они оказали при подготовке рукописи.

Ленинград,  
февраль 1960 г.

*Б. И. Болтакс*

## ВВЕДЕНИЕ

Диффузия — обусловленный тепловым движением процесс переноса примесных атомов или атомов основного вещества, наблюдается в любом веществе, независимо от его агрегатного состояния. Тепловое движение постоянно переносит атомы из одного места в другое, непрерывно перемешивая их. Если же атомы распределены неравномерно и существует градиент концентрации, то в среде возникает направленный диффузионный поток, который стремится выравнять их концентрацию. Такой же направленный поток частиц возникает, если существует градиент температуры. В последнем случае имеет место так называемая термодиффузия, или эффект Соре. Условием появления диффузионного потока в более общем случае является наличие в среде градиента химического потенциала.

Диффузионный поток  $J$ , вызванный наличием градиента концентрации, описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$J = -D \operatorname{grad} N, \quad (\text{B}, 1)$$

или в случае одномерной диффузии уравнением

$$J_x = -D \frac{\partial N}{\partial x}. \quad (\text{B}, 1')$$

Здесь  $N$  — концентрация диффундирующих частиц, а  $D$  — коэффициент диффузии. Знак минус показывает, что диффузия происходит в направлении убывания концентрации.

Коэффициент диффузии имеет размерность  $L^2 T^{-1}$  и обычно выражается в  $\text{см}^2/\text{сек}$ .

Для решения задач, связанных с диффузией в твердых телах, обычно пользуются другим дифференциальным

уравнением:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \quad (\text{B, 2})$$

При заданном коэффициенте диффузии это уравнение описывает характер распределения концентрации диффундирующих частиц в различных точках среды как функцию времени.

Приведенные здесь дифференциальные уравнения были свыше ста лет назад получены немецким ученым Фиком и носят название первого и второго закона Фика, соответственно.

Коэффициент диффузии является материальной константой, характеризующей скорость диффузии. С ростом температуры в твердых телах коэффициент диффузии обычно резко возрастает, изменяясь по экспоненциальному закону вида

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (\text{B, 3})$$

Здесь  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура, а  $D_0$  и  $Q$  — основные параметры диффузии. Величина  $Q$  носит название энергии активации, а  $D_0$  часто называют частотным множителем. Эти величины связаны с физико-химическими свойствами вещества, в котором происходит диффузия, а также с физико-химическими свойствами диффундирующих частиц.

Экспоненциальный характер изменения коэффициента диффузии с температурой был установлен эмпирическим путем, а затем, как это будет показано в главе III, обоснован и теоретически.

В ряде случаев коэффициент диффузии зависит также от концентрации диффундирующих частиц.

Диффузия в полупроводниках, как и в других твердых телах, тесно связана с наличием в реальных кристаллах структурных дефектов и различного рода несовершенств (примеси, дислокации, центры окрашивания и др.). Их описанию посвящается первая глава этой книги.

## ГЛАВА I

# СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ПРИМЕСИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

### § 1. Введение

В развитии современной физики твердого тела, составной частью которой является и физика полупроводников, сыграли большую роль модельные представления о кристаллическом строении твердых тел. Эти представления возникли еще в прошлом веке. Однако законченную форму, а также экспериментальное подтверждение они получили лишь с появлением рентгеноструктурного анализа в 1912 г.

Согласно этим представлениям, кристаллы в отличие от аморфных тел характеризуются регулярным пространственным расположением атомов (ионов) с периодической повторяемостью в трех измерениях. Такое пространственное расположение образует кристаллическую решетку вещества. Находящиеся в узлах этой решетки атомы (или ионы) связаны квазиупругими силами и совершают непрерывные колебания возле своих положений равновесия.

Для описания кристаллической решетки достаточно знать расположение атомов (ионов) в элементарной ячейке — наименьшем многограннике, сохраняющем все особенности симметрии кристалла (рис. 1).

В соответствии с симметрией кристалла элементарная ячейка может иметь форму куба, прямоугольного или косогоугольного параллелепипеда, квадратной или шестиугольной призмы.

Такие идеализированные представления оказались чрезвычайно удобными для описания ряда особенностей твердых тел: теплоемкости, дифракции рентгеновых лучей,

распространения звука и др. Эти представления были также плодотворно использованы в квантовой механике для описания механизма движения электронов в кристаллах. Однако некоторые физические явления оставались необъяснимыми в рамках идеального кристалла. К ним прежде всего относятся диффузия и ионная проводимость.

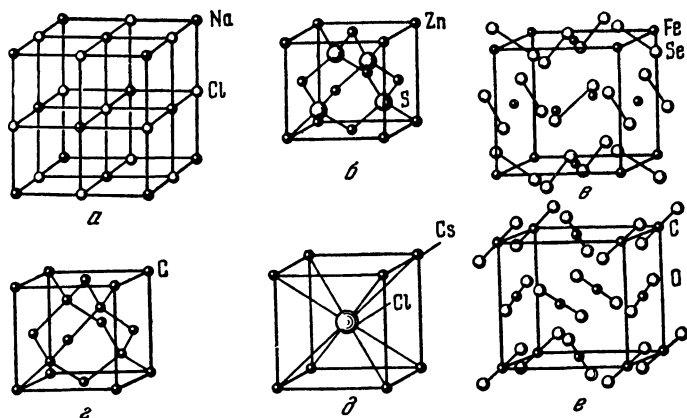


Рис. 1. Строение кристаллов.

*a* — NaCl; *б* — ZnS; *в* — FeSe; *г* — алмаз; *д* — CsCl; *е* — CO<sub>2</sub>.

Эти процессы связаны с переносом вещества, и для их объяснения необходимо было допустить наличие в кристаллах поступательного перемещения частиц, что в рамках идеализированной модели исключалось. Возникшие здесь трудности впервые нашли свое разрешение в исследованиях А. Ф. Иоффе [1] и Я. И. Френкеля [2]. В 30-х годах Я. И. Френкелем [3] была развита кинетическая теория реальных кристаллов, которая явилась крупным шагом в развитии физики твердого тела и дала возможность теоретически объяснить те явления в кристаллах, которые до того времени оставались необъяснимыми. Поэтому изложение этой главы мы начинаем с описания реального кристалла по Френкелю.

После этого рассматриваются несовершенства (дефекты) в кристаллах, связанные с облучением, наличием примесей, центров окрашивания и дислокаций. Особое внима-

ние уделяется описанию примесей в полупроводниковых кристаллах. Далее дается краткое описание квантово-механической модели примесного полупроводника и процесса компенсации разнородных примесей в полупроводниковых кристаллах. В последнем параграфе рассматриваются вопросы, касающиеся химической связи в полупроводниках.

## § 2. Реальные кристаллы

Реальные кристаллы отличаются от идеализированной модели прежде всего наличием многочисленных нарушений регулярного расположения атомов в кристаллической решетке вещества. Эти нарушения (дефекты) могут быть обусловлены различными причинами: присутствием примесей, искажениями роста (образование блоков, дислокаций, микротрещин), избытком одной из компонент в химических соединениях и т. п. Наличие этих дефектов и их концентрация определяются условиями синтеза вещества и выращивания монокристаллов. Однако в реальных кристаллах имеются еще и другие дефекты, дефекты особого рода, которые присущи самой природе кристаллического состояния и поэтому всегда и неизбежно сопутствуют любому кристаллу.

Рассмотрению природы этих дефектов и их влияния на физические свойства кристаллов посвящена кинетическая теория реальных кристаллов Я. И. Френкеля [3].

Каковы же эти дефекты и как они возникают в кристаллах?

В физике хорошо известно явление сублимации — испарения твердых тел. Над твердым телом, точно так же как и над жидкостью, всегда существует «пар», состоящий из атомов данного вещества. Если поместить твердое тело в замкнутый объем, то нетрудно убедиться, что упругость пара будет увеличиваться с ростом температуры. Для того чтобы объяснить это явление, нужно допустить, что отдельные атомы, образующие поверхностный слой твердого тела (кристалла), могут приобретать кинетическую энергию, достаточную для того, чтобы оторваться от поверхности кристалла и свободно перемещаться в пространстве. В этом и заключается явление сублимации. Однако такой отрыв (диссоциация) может иметь место не только

для поверхностных атомов, но и для атомов внутри кристалла. Действительно, согласно основным принципам статистической физики, в частности согласно максвелловскому закону распределения скоростей, даже в том случае, когда средняя кинетическая энергия атомов очень мала, в кристалле всегда найдется некоторое число таких атомов, кинетическая энергия которых может быть сколь угодно велика, причем в соответствии с вероятностным характером этого явления каждый из атомов кристалла может рано или поздно приобрести энергию, которая в любое число раз больше средней кинетической энергии остальных атомов кристалла. Такой атом может сорваться со своего равновесного положения в кристалле и, преодолев потенциальный барьер, созданный окружающими его атомами, перейти в некоторое новое положение равновесия. В процессе дальнейшего движения по кристаллу этот атом теряет избыточную энергию, отдавая ее обратно решетке. Куда же может попасть такой «испарившийся» внутри кристалла атом? Если все ближайшие узлы решетки заняты, то он может разместиться только в междоузлии. Я. И. Френкель назвал такой атом «дислоцированным» [3]. «Испарение» атомов внутри кристалла приводит одновременно и к образованию вакантных узлов — «дырок». Дефекты в кристаллах в виде совокупности дислоцированных атомов и вакантных узлов («дырок») в настоящее время принято называть «дефектами по Френкелю» (рис. 2, а).

Кроме рассмотренных здесь дефектов по Френкелю, в кристаллах могут иметь место и другого рода дефекты, впервые рассмотренные Шоттки и названные его именем. «Дефекты по Шоттки» обычно имеют место в кристаллах с плотной упаковкой, когда образование дислоцированных атомов затруднено и энергетически невыгодно. В таких случаях процесс образования дефектов внутри кристалла может происходить следующим образом: отдельные атомы, образующие поверхностный слой, в результате теплового движения могут оказаться в состоянии «частичной диссоциации», т. е. лишь частично оторваться от соседних атомов, не покидая, однако, при этом поверхности кристалла. Поскольку такой акт требует меньшей затраты энергии, то очевидно, что вероятность «частичной диссо-

циации» всегда больше, чем вероятность полного отрыва атома от поверхности кристалла.

При частичном испарении («частичной диссоциации») на поверхности кристалла также возникает «дырка». Такая «дырка» вначале не совсем оформлена, поскольку над ней уже нет атомов решетки. Однако в дальнейшем она может диффундировать в объем кристалла и там уже оформиться в обычную «дырку» — вакантный узел, окруженный со всех сторон атомами решетки (рис. 2, б).

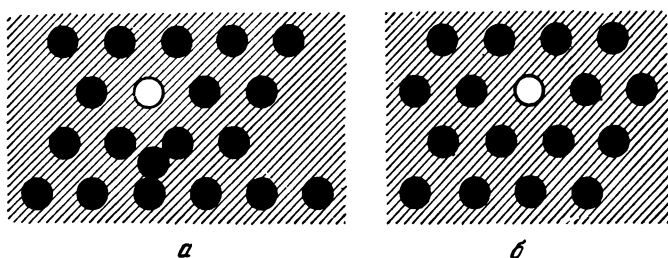


Рис. 2. Дефекты в кристаллах.  
а — по Френкелю; б — по Шоттки.

Следовательно, в отличие от дефектов по Френкелю, дефекты по Шоттки представляют собой одни лишь вакантные узлы («дырки») в решетке. Их появление должно сопровождаться уменьшением плотности кристалла за счет его разрыхления и дестройки поверхностных слоев [4]. Примером кристаллов с дефектами по Шоттки являются, по-видимому, полупроводниковые кристаллы с дефектными структурами ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{In}_2\text{Te}_3$  и др.).

Таким образом, реальные кристаллы в отличие от идеальных — это кристаллы с дефектами в решетке. В одних кристаллах этими дефектами являются дислоцированные атомы (или ионы) и вакантные узлы («дырки»), образовавшиеся в результате внутреннего «испарения» атомов, в других кристаллах — это вакантные узлы, возникшие в результате неполного испарения некоторых атомов с поверхностных слоев кристалла. В действительности в реальных кристаллах обычно встречаются одновременно и те и другие дефекты. Однако, каково бы ни было их происхождение, именно они, обуславливают своим существованием



целый ряд явлений в кристаллах, в первую очередь диффузию и электролитическую проводимость.

Поскольку дефекты по Френкелю, как и дефекты по Шоттки, возникают в результате теплового движения кристаллической решетки, в дальнейшем мы часто будем называть их тепловыми дефектами.

В следующем параграфе приводятся некоторые формулы и соотношения, позволяющие оценить концентрацию тепловых дефектов.

### § 3. Влияние температуры на концентрацию тепловых дефектов

Концентрация тепловых дефектов в кристаллах определяется двумя параметрами: температурой кристалла и энергией дефектообразования. Рассмотрим температурную зависимость концентрации тепловых дефектов по Френкелю. Обозначим через  $\Delta U$  — энергию дефектообразования — работу, необходимую для перевода атома из узла в междуузлие, а через  $N$  и  $N'$  — соответственно число атомов в узлах и число междуузлий (в расчете на  $1 \text{ см}^3$ ). Пусть при заданной температуре кристалла  $T$  перешло из узлов в междуузлия  $n$  атомов и, следовательно, образовалось в решетке столько же вакансий. Поскольку переход атомов в междуузлия и образование вакансий переводит систему (кристалл) в более равновесное состояние, то этот процесс сопровождается увеличением энтропии системы. Энтропия системы  $S$  может быть записана в виде

$$S = k(\ln P' + \ln P). \quad (\text{I, 1})$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана, а  $P$  и  $P'$  — число способов, которыми может быть осуществлено размещение  $n$  атомов по  $N'$  междуузлиям и соответственно  $n$  вакансий по  $N$  узлам:

$$P' = \frac{N'!}{(N' - n)! n!}, \quad (\text{I, 2})$$

$$P = \frac{N!}{(N - n)! n!}. \quad (\text{I, 3})$$

Подставив (1,2) и (1,3) в (1,1) и воспользовавшись формулой Стирлинга \*), получаем

$$S = k \{ [N \ln N - (N - n) \ln (N - n) - n \ln n] + [N' \ln N' - (N' - n) \ln (N' - n) - n \ln n] \}. \quad (I, 4)$$

С другой стороны, переход атомов в междоузлия приводит к увеличению внутренней энергии  $W$  кристалла, которое может быть записано в виде

$$\Delta W = n \Delta U. \quad (I, 5)$$

Здесь  $\Delta U$  — энергия перехода атома из узла в междоузлие. Если пренебречь изменением объема кристалла, то условие теплового равновесия может быть задано минимумом свободной энергии  $F = W - TS$  относительно  $n$ :

$$\frac{\partial F}{\partial n} = \Delta U - kT \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} = 0. \quad (I, 6)$$

Отсюда

$$n = \sqrt{(N-n)(N'-n)} \exp\left(-\frac{\Delta U}{2kT}\right), \quad (I, 7)$$

или, поскольку  $N$  и  $N' \gg n$ , то

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{\Delta U}{2kT}\right). \quad (I, 7a)$$

Таким образом, концентрация дефектов по Френкелю экспоненциально возрастает с ростом температуры. Множитель  $1/2$  в показателе экспоненты появляется вследствие того, что в кристалле одновременно возникает два дефекта: атом в междоузлии и вакансия.

Аналогичным образом может быть получена и формула для температурной зависимости концентрации дефектов по Шоттки:

$$n = N \exp\left(-\frac{\Delta U_S}{kT}\right), \quad (I, 8)$$

здесь  $N$ , как и выше, — концентрация атомов в  $1 \text{ см}^3$  кристалла, а  $\Delta U_S$  — энергия дефектообразования.

---

\*) Для больших значений  $x$  формула Стирлинга может быть записана в виде  $\ln x' \approx x (\ln x - 1)$ .

Энергия дефектообразования не является постоянной величиной, а в свою очередь уменьшается с температурой. В первом приближении можно считать это изменение линейным, т. е. для дефектов по Френкелю

$$\Delta U = \Delta U_0 - T \frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} = \Delta U_0 - \alpha T, \quad (I, 9)$$

$$\Delta U_S = \Delta U_{S_0} - T \frac{\partial(\Delta U_S)}{\partial T} = \Delta U_{S_0} - \beta T \quad (I, 10)$$

для дефектов по Шоттки. Здесь  $\Delta U_0$  и  $\Delta U_{S_0}$  — энергии дефектообразования экстраполированная к абсолютному нулю, а  $\alpha$  и  $\beta$  — некоторые константы. Подставив (1,9) и (1,10) в (1,7а) и (1,8), соответственно получаем

$$n = B_F (NN')^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta U_0}{2kT}\right) \quad (I, 7б)$$

для дефектов по Френкелю и

$$n = B_S N \exp\left(-\frac{\Delta U_{S_0}}{kT}\right) \quad (I, 8а)$$

для дефектов по Шоттки.

Множители  $B_F$  и  $B_S$  для различных кристаллов колеблются в широких пределах от  $2 \div 5$  до  $\sim 50$ .

#### § 4. Радиационные дефекты в кристаллах

Структурные нарушения типа дефектов по Френкелю могут возникнуть также при облучении кристаллов быстрыми частицами: нейтронами, дейтронами,  $\alpha$ -частицами, осколками деления ядер и электронами. Фотоэлектроны и комптон-электроны, возникающие при облучении кристаллов  $\gamma$ -квантами, также могут приводить к образованию структурных дефектов. Структурные дефекты в кристаллах, возникающие при облучении, будем называть радиационными дефектами. В отличие от тепловых радиационные дефекты термодинамически неравновесны, так что после прекращения облучения состояние кристалла не является стационарным.

Отжиг кристаллов при высокой температуре после облучения быстрыми частицами приводит к ускорению

диффузии радиационных дефектов и их быстрой рекомбинации.

Рассмотрим механизм возникновения радиационных дефектов при облучении кристалла нейтральными и заряженными быстрыми частицами. Прохождение быстрых частиц через кристаллы сопровождается сложными процессами, среди которых основными являются следующие:

- 1) упругие столкновения быстрых частиц с ядрами атомов кристалла;
- 2) возбуждение и ионизация при помощи быстрых частиц электронов, связанных с атомами кристалла;
- 3) ядерные трансмутации — активация некоторой части атомов кристалла, которые после радиационного распада превращаются в примесные центры.

В общем случае одновременно имеют место все три указанных здесь процесса. Однако в зависимости от характера связи и других свойств облучаемого кристалла, а также в зависимости от природы быстрых частиц и их энергии в различных случаях одни эффекты могут преобладать над другими. Так, например, процессы возбуждения и ионизации валентных электронов играют особенно заметную роль в изолирующих или полупроводниковых кристаллах, в то время как в металлах такие процессы практически отсутствуют. С другой стороны, в металлах особенно велико взаимодействие быстрых частиц со свободными электронами. Это приводит к уменьшению длины свободного пробега электронов в металлах.

Для рассматриваемого нами процесса дефектообразования наибольший интерес представляют упругие столкновения. Упругие столкновения быстрых частиц с атомами кристалла приводят к двум эффектам:

1. К появлению в кристалле упругих волн, энергия которых в конечном счете переходит в энергию теплового движения атомов.

2. К образованию структурных нарушений, для чего должно быть выполнено следующее условие: атомы, находящиеся в узлах решетки, должны получить от движущейся частицы энергию, превышающую значение  $U_d$  — критическое значение энергии образования дефекта в кристалле. Опыт показывает, что  $U_d$  должно быть в 2—3 раза больше энергии, необходимой для адиабатического

перемещения атома из нормального положения в решетке в междоузлие. Так, для большинства кристаллов, в которых энергия связи атомов в кристаллической решетке составляет  $\sim 10$  эв, значение  $U_d \approx 25$  эв. Каждый атом кристалла, получивший энергию  $U \gg U_d$ , может сместиться в междоузлие, в результате чего одновременно возникает вакантный узел и дислоцированный атом. При этом, если среднее значение энергии смещенных атомов (так называемых «атомов отдачи») значительно превышает  $U$ , то эти первичные «атомы отдачи» могут в свою очередь создавать вторичные атомы отдачи, вторичные — третичные атомы отдачи и т. д. — до тех пор, пока энергия смещенных атомов не приблизится к граничному значению  $U_d$ .

Упругое рассеяние быстрых частиц в кристаллах, приводящее к образованию структурных дефектов, в сильной степени зависит и от энергии этих частиц, резко падая с увеличением энергии последних. Кинетическую энергию движущейся частицы в соответствии с [5] принято для удобства расчетов выражать энергетическим параметром  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \frac{m}{M_1} E \quad (I, 11)$$

(здесь  $M_1$  — масса движущейся частицы,  $E$  — ее энергия, а  $m$  — масса электрона).

Таким образом, параметр  $\varepsilon$  представляет собой энергию электрона, обладающего той же скоростью, что и тяжелая частица.

В том случае, когда параметр  $\varepsilon$  достаточно велик, большая часть энергии движущейся частицы тратится на процессы возбуждения и ионизации атомов и лишь незначительная часть ее — на упругие столкновения. Это справедливо лишь до тех пор, пока  $\varepsilon$  значительно больше  $\varepsilon_i$  — энергии возбуждения валентных электронов в изолирующих или полупроводниковых кристаллах. Когда параметр  $\varepsilon$  становится малым по сравнению с  $\varepsilon_i$ , процессы ионизации и возбуждения прекращаются, и имеют место лишь упругие столкновения, приводящие к возникновению упругих волн и структурных дефектов.

При упругих столкновениях соотношение между энергией, теряемой быстрой частицей на образование структурных дефектов и на создание тепловых колебаний в решет-

ке, также зависит от величины энергии этой частицы и от свойств облучаемого кристалла. Так, полная потеря энергии при упругих столкновениях движущейся частицы на единице пути в кристалле может быть выражена в виде

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_c = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4 N_0}{M_2 v^2} \ln \frac{E}{E^*}. \quad (\text{I, 12})$$

Здесь  $Z_1$  и  $Z_2$  — атомный номер движущейся и покоящейся частицы,  $N_0$  — плотность атомов в кристалле,  $v$  — скорость движущейся частицы,  $E$  — ее энергия,  $e$  — заряд электрона,  $M_2$  — масса покоящейся частицы. В этом выражении

$$E^* = 0,618(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^2 \frac{mM_1}{4\mu^2} R, \quad (\text{I, 13})$$

где  $R$  — постоянная Ридберга, равная  $13,54 \text{ эв}$ , а  $\mu$  — приведенная масса движущейся и неподвижной частиц. В то же время отнесенная к единице пути энергия, расходуемая быстрой частицей на образование дефектов при упругих столкновениях с атомами, выражается следующим образом (см. [5]):

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{c. \text{деф}} = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4 N_0}{M_2 v^2} \ln \frac{E 4\mu^2}{U_d M_1 M_2}. \quad (\text{I, 14})$$

Отношение

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{c. \text{деф}} / \left(\frac{dE}{dx}\right)_c = \ln \left( \frac{E}{U_d} \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right) / \ln \frac{E}{E^*} \quad (\text{I, 15})$$

и представляет собой долю энергии, которая идет на образование структурных дефектов при упругих столкновениях движущейся частицы с атомами облучаемого кристалла. Для большинства случаев это отношение  $\approx 0,5$ .

Выше уже указывалось, что граничное значение энергии быстрых частиц, необходимое для образования радиационных дефектов, определяется свойствами облучаемого кристалла, в том числе и атомным весом атомов облучаемого кристалла.

Из табл. 1 видно, какой энергией должны обладать различные быстрые частицы для того, чтобы они могли быть использованы для создания радиационных дефектов в кристаллах.

Таблица 1

Пороговые значения энергии быстрых частиц, необходимых для образования радиационных дефектов в кристаллах в зависимости от атомного веса атомов кристалла (при  $U_d \approx 25 \text{ эв}$ ) [6]

Частицы	Атомный вес			
	10	50	100	200
1. Нейтроны, протоны (эв)	75	325	638	1263
2. Электроны, $\gamma$ -лучи (мэв)	0,10	0,41	0,68	1,10
3. $\alpha$ -частицы (эв) . . . . .	31	91	169	325
4. Осколки деления ядер (эв) . . . . .	85	30	25	27

Для оценки концентрации радиационных дефектов  $N$ , возникающих при облучении кристалла быстрыми частицами, можно пользоваться следующей приближенной формулой (в расчете на одну частицу):

$$N = \frac{1}{2U_d} \frac{M_1}{m} \left( \epsilon_t + \frac{m}{M_1} E \cdot 10^{-3} \right) \left[ \ln \left( \frac{E}{U_d} \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right) \right]^{-1/2}. \quad (\text{I, 15a})$$

Следует отметить, что радиационные дефекты в кристаллах при облучении могут также возникнуть в результате местного (локального) плавления. В местах такого локального плавления возникают скопления дефектов порядка  $10^3$ — $10^4$  атомов. Здесь  $\epsilon_t$  — пороговое значение энергии возбуждения валентных электронов [7].

### § 5. Дефектообразование и прочность химических связей в кристаллах

Возникновение тепловых дефектов в кристаллах находится в прямой зависимости от прочности химических связей — величины сил, действующих между частицами кристалла. Эти силы обуславливают энергию связи кристаллической решетки, которая определяет устойчивое состояние кристалла.

Под энергией связи кристаллической решетки принято понимать разность значений энергии кристалла в нормальном состоянии при абсолютном нуле и суммой энергий изо-

лированных атомов, входящих в состав кристалла. Величина энергии связи равна взятой с обратным знаком потенциальной энергии решетки. В том случае, когда вещество сублимирует в виде тех же частиц (атомов или молекул), которые образуют кристалл, величина энергии связи совпадает с теплотой сублимации кристалла. В случае кристалла с ионным характером связи энергия связи решетки  $U$  определяется в виде

$$U = U_a + E_l - I, \quad (\text{I, 16})$$

где  $U_a$  — энергия диссоциации кристалла на совокупность нейтральных атомов,  $E_l$  — энергия сродства к электрону металлоида,  $I$  — потенциал ионизации металла.

В рамках представлений классической физики энергия связи для случая простой атомной решетки может быть представлена в виде суммы двух членов

$$U(r) = -\frac{a'}{2} N \sum_l \frac{1}{r_l^m} + \frac{b'}{2} N \sum_l \frac{1}{r_l^n}. \quad (\text{I, 17})$$

Первый член представляет собой энергию сил притяжения между частицами кристалла, второй — энергию сил отталкивания;  $a'$ ,  $b'$ ,  $m$ ,  $n$  — положительные величины, причем  $n > m$ . Суммирование производится по всем значениям расстояний  $r_l$  между данным атомом и всеми остальными атомами кристалла.  $N$  — общее число частиц в рассматриваемом объеме. В случае грамм-моля вещества  $N = \mathcal{N}'_A$ , где  $\mathcal{N}'_A$  — число Авогадро. Множитель  $1/2$  исключает повторное суммирование по одним и тем же частицам.

Сочетание двух факторов взаимодействия между частицами — притяжения и отталкивания — определяет равновесное расстояние между этими частицами в кристалле. Последнее соответствует минимуму значения  $U(r)$  и может быть определено из условия

$$\frac{dU(r)}{dr} = 0. \quad (\text{I, 18})$$

В случае изотропного изменения объема, введя обозначения

$$a = \frac{Na'}{2} \sum_l \left(\frac{r}{r_l}\right)^m \quad \text{и} \quad b = \frac{Nb'}{2} \sum_{l_1} \left(\frac{r}{r_{l_1}}\right)^n,$$



можно выражение (I,17) формально свести к виду

$$U(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \quad (\text{I, 19})$$

представляющему энергию взаимодействия двухатомной модели твердого тела [8]. Равновесное расстояние  $r_0$ , вычисленное из условия (I, 18), имеет в этом случае значение

$$r_0 = \left(\frac{nb}{ma}\right)^{\frac{1}{n-m}}. \quad (\text{I, 20})$$

Зависимость энергии взаимодействия  $U(r)$  от расстояния между частицами  $r$  может быть представлена в виде кривой (рис. 3); здесь  $r_0$  — расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии.

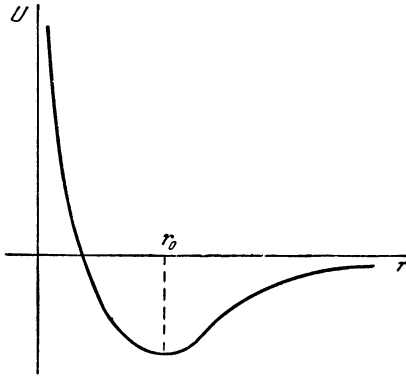


Рис. 3. Энергия взаимодействия атомов как функция расстояния.

В случае ионных кристаллов силы сцепления обуславливаются электростатическим притяжением разноименных ионов и отталкиванием, которое обуславливается как электростатическими силами отталкивания одноименных ионов, так и квантовомеханическим эффектом обменного взаимодействия этих ионов.

Для простой кубической решетки полярных кристаллов, как показывают расчеты (см., например, [8]), силы отталкивания в первом приближении могут быть описаны потенциалом, обратно пропорциональным девятой степени расстояния между центрами ионов ( $n = 9$ ), в то время как силы притяжения, будучи чисто кулоновскими, описываются потенциалом, обратно пропорциональным первой степени расстояния между центрами ионов ( $m = 1$ ).

Следует указать, что показатель степени  $n$  для ряда кристаллов существенно отличается от 9 и, вообще говоря,

изменяется в пределах от 5 до 12. Поэтому энергия связи ионного кристалла в расчете на грамм-атом может быть записана также в виде

$$U(r) = -N \left( \frac{e^2}{r} \alpha - \frac{B}{r^n} \right). \quad (I, 21)$$

Коэффициент  $\alpha$  зависит от взаимного расположения ионов в элементарной ячейке кристалла и носит название структурной постоянной или постоянной Маделунга. Постоянная  $B$  также учитывает структурные особенности расположения ионов в кристалле. Ее значение может быть определено из условия минимума потенциальной энергии (I,18), что приводит к значению

$$B = \frac{e^2 \alpha r^{n-1}}{n}, \quad (I, 22)$$

откуда

$$U(r) = -N \frac{e^2 \alpha}{r} \frac{n-1}{n}. \quad (I, 23)$$

(Если заряды ионов отличаются от единицы, то эту формулу следует дополнить множителем  $Z_1 Z_2$ , где  $Z_1$  и  $Z_2$  — кратность зарядов ионов.)

В табл. 2 приводятся вычисленные значения постоянной Маделунга для ряда структур полярных кристаллов.

Таблица 2  
Постоянная Маделунга для различных структур ионных кристаллов [9]

Структура	$\alpha$	Структура	$\alpha$
Хлористый натрий	1,75	Рутил . . . . .	4,80
Хлористый цезий	1,76	Корунд . . . . .	4,17
Вюрцит . . . . .	1,64	Куприт . . . . .	4,12
Сфалерит . . . . .	1,64	Флюорит . . . . .	5,04

В следующей таблице (табл. 3) сопоставляются значения энергии решетки, вычисленные по формуле (I, 23), и экспериментальные данные, полученные с помощью кругового процесса Борна—Габера [10]. При вычислениях

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные значения энергии решетки для некоторых ионных соединений [10]

Вещество	Тип структуры	$n$	$U_{\text{эксп}}$ , ккал/моль	$U_{\text{теор}}$ , ккал/моль	Расхождение, ккал/моль
AgF	NaCl	8,5	223,0	207,9	+15,1
MgF <sub>2</sub>	Рутил	7,0	688,3	696,8	-8,5
CaF <sub>2</sub>	Флюорит	8,0	618,0	617,7	+0,3
NiF <sub>2</sub>	Рутил	8,0	713,2	697,1	+16,1
CuCl	Ц. обм.	9,0	226,3	206,1	+20,2
AgCl	NaCl	9,5	207,3	187,3	+20,0
TlCl	CsCl	10,5	170,9	159,3	+11,6
Li <sub>2</sub> O	Флюорит	6,0	693	695	-2
Cu <sub>2</sub> O	Куприт	8,0	788	682	+106
Ag <sub>2</sub> O	Куприт	8,0	715	585	+130
NiO	NaCl	8,0	966	968	-2
ZnO	Вурцит	8,0	972	977	-5
PbO <sub>2</sub>	Рутил	9,5	2831	2620	+211
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Корунд	7,0	3617	3708	-91
Na <sub>2</sub> S	Флюорит	8,0	524	516	+8
Cu <sub>2</sub> S	Флюорит	9,0	683	612	+71
ZnS	Вурцит	9,0	851	818	+35
ZnS	Ц. обм.	9,0	851	819	+32
PbS	NaCl	10,5	731	705	+26
ZnSe	Ц. обм.	9,5	854	790	+55
PbSe	NaCl	11,0	735	684	+51
Cu <sub>2</sub> Se	Флюорит	9,5	685	599	+86

принимались для  $n$  значения, приведенные в 3-й колонке табл. 3, которые были определены экспериментально из коэффициентов сжимаемости.

Описание сил отталкивания потенциалом вида  $Br^{-n}$  является не точным. Более точно силы отталкивания описываются потенциалом вида  $Be\chi r$  ( $-r/\rho$ ), где  $\rho$  — постоянная, мало изменяющаяся для различных кристаллов.

Дальнейшее развитие теории гетерополярной связи привело к учету энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия, обусловленного поляризационными явлениями, и учету энергии нулевых колебаний ионов решетки. Последние имеют энергию  $(9/4)Nh\nu_{\text{max}}$ , где  $\nu_{\text{max}}$  — максимальная частота колебаний дебаевского спектра частот. Учет этих поправок приводит к следующему выражению для потен-

циальной энергии решетки полярного кристалла:

$$U(r) = -N \left[ \frac{e^2}{r} \alpha - B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) + \frac{c}{r^k} - \frac{9}{4} h\nu_{\text{макс}} \right]. \quad (\text{I, 24})$$

Теоретические расчеты энергии связи в кристаллах с ковалентным, металлическим или молекулярным характером связи являются более сложными. В настоящее время имеется очень ограниченное число примеров подобных

Таблица 4  
Теплота образования полупроводниковых соединений [11]

№	Соединение	Тип структуры	Температура плавления, °С	Теплота образ. ккал/экс
1	BaO	NaCl	1923	66,7
2	CdO	NaCl	1426	32,6
3	PbS	NaCl	1114	18,8
4	PbSe	NaCl	1065	9,2—10
5	PbTe	NaCl	917	8,0—8,4
6	ZnTe	ZnS-сфалерит	1240	16,5
7	CdTe	ZnS »	1045	8,3
8	HgS	ZnS » Субл.	580	7—9
9	HgSe	ZnS »	690	2,7—4,0
10	HgTe	ZnS »	670	2—3
11	InSb*)	ZnS »	530	3,47
12	CaSb*)	ZnS »	706	4,97
13	InAs*)	ZnS »	942	7,40
14	ZnO	ZnS-вюрцит	1975	42,7
15	CdS	ZnS »	1750	17,3
16	SiC	ZnS »	2700	7,8
17	UO <sub>2</sub>	ZnS »	2225	64,0
18	Mg <sub>2</sub> Ge	ZnS »	1115	13,0
19	Mg <sub>2</sub> Sn	ZnS »	778	15,0
20	Ag <sub>2</sub> Te	ZnS »	960	2,0
21	SnO <sub>2</sub>	ZnS »	1625	34,6
22	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	ZnS »	1228	13,3
23	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnS »	717	20,0
24	FeS <sub>2</sub>	ZnS »	1171	9,7
25	SnSe	ZnS »	860	8
26	MoS <sub>2</sub>	ZnS »	1185	28,2
27	Cu <sub>2</sub> O	ZnS »	1232	21,2

\*) По данным [12].

расчетов для реальных кристаллов. Практически более удобной величиной для характеристики прочности связи является термохимическая энергия, или теплота образования кристалла из исходных компонентов в их стандартном состоянии. Подобные данные для ряда полупроводников приводятся в табл. 4. Там же приводятся и температуры плавления этих веществ. Данные для теплообразования приводятся в расчете на грамм-эквивалент вещества.

Следует ожидать, что энергия дефектообразования (для тепловых дефектов) близка по величине к теплоте образования кристалла. К сожалению, до настоящего времени почти совершенно отсутствуют данные прямых определений энергии дефектообразования в полупроводниковых кристаллах.

## § 6. Примеси в полупроводниках

В предыдущих параграфах рассматривались дефекты, связанные с термической диссоциацией и облучением кристаллов быстрыми частицами. Другими наиболее часто встречающимися дефектами в реальных кристаллах являются примеси. Примеси чужеродных элементов, как и рассмотренные выше структурные дефекты, приводят к нарушению периодического рельефа потенциальной энергии решетки и изменению физических свойств кристалла.

Особенно велико влияние примесей на электрические свойства полупроводников. Здесь сказывается не только нарушение периодического рельефа потенциальной энергии кристаллической решетки, но главным образом, свойство примесных атомов создавать источники подвижных носителей тока (доноры и акцепторы), центры захвата и центры рекомбинации. Поэтому введением примесей удается в широких пределах изменять электрические, фотоэлектрические, термоэлектрические и другие свойства полупроводников, создавать в полупроводниковых кристаллах специфические неоднородности (электронно-дырочные переходы), являющиеся основой действия современных полупроводниковых приборов. Свойства примесных центров, создаваемых чужеродными атомами в данном

полупроводнике, обуславливаются электронной структурой этих атомов и расположением их в кристаллической решетке полупроводника (в узле или междоузлии). Можно указать некоторые общие правила, позволяющие в большинстве случаев заранее предсказать свойства примесных центров.

1. При образовании твердых растворов внедрения примесные атомы металлов выступают в полупроводниках в качестве доноров, а примесные атомы металлоидов — в качестве акцепторов.

2. При образовании твердых растворов замещения донорный или акцепторный характер примесного центра определяется различием валентности примесного атома и атомов основного вещества. Для полупроводников с ковалентным характером связи примесные атомы с валентностью на единицу большей валентности атомов основного вещества являются донорами, с меньшей валентностью — акцепторами.

В случае полупроводников с ионным характером связи указанное выше правило остается справедливым для катионов, в то время как для анионов имеет место обратная зависимость: атомы с большей валентностью являются акцепторами, а с меньшей валентностью — донорами.

3. Примесные атомы, валентность которых отличается от валентности атомов основного вещества больше чем на единицу, как правило, образуют в полупроводниках с ковалентным характером связи глубоколежащие уровни, являющиеся центрами захвата или центрами рекомбинации.

Локальные деформации кристаллической решетки, возникающие при введении в решетку примесей, приводят также к уменьшению энергии дефектообразования — тем большому, чем больше отличаются размеры примесной частицы от частиц основного вещества. Так, Фридель [15] показал, что энергия дефектообразования (образования вакансии) вблизи примесного центра уменьшается на величину  $\Delta H_s$ , которая может приближенно определена по формуле

$$\Delta H_s \cong \frac{6\pi (r_s - r'_s)^2 r'_s}{Z(1+\alpha)\chi'}, \quad (I, 25)$$

где

$$\alpha = \frac{(1+p)\chi' r'_s}{2(1-p)\chi' r_s}. \quad (I, 26)$$

Здесь  $r'_s$  и  $r_s$  — ионные радиусы примесных частиц и основного вещества,  $\chi'$  и  $\chi$  — сжимаемости растворенного и основного вещества,  $p$  — коэффициент Пуассона основного вещества,  $Z$  — координационное число кристалла — растворителя.

Уменьшение энергии дефектообразования может привести к увеличенной концентрации тепловых дефектов и изменению физических (электрических и др.) свойств кристаллов.

### § 7. Энергетические уровни примесей

Влияние примесей на электрические свойства полупроводников связано прежде всего с теми дополнительными энергетическими уровнями, которые вносятся примесными атомами в энергетический спектр электронов полупроводника. Наличие этих уровней и заполнение их электронами сказывается не только на электрических свойствах полупроводников, но существенно также и для процессов диффузии примесей в полупроводниках. В связи с этим целесообразно кратко рассмотреть квантовомеханическую модель примесного полупроводника и распределение электронов по его квантовым состояниям.

Теоретической основой современной физики полупроводников является квантовая теория движения электрона в периодическом поле кристалла. В соответствии с этой теорией возможные энергетические состояния электронов в кристаллах определяются из решения уравнения Шредингера для системы взаимосвязанных частиц. Для стационарного состояния это уравнение может быть написано в самом общем случае в виде [24]

$$-\frac{1}{2} \sum_i \frac{\hbar^2}{m} \nabla_i^2 \psi - \frac{1}{2} \sum_j \frac{\hbar^2}{M_j} \nabla_j^2 \psi + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{q \\ (i \neq q)}} \frac{e^2}{r_{iq}} \psi + V_0(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \psi + V'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \psi = W\psi. \quad (I, 27)$$

Здесь  $r$  и  $R$  — координаты электронов и атомных ядер соответственно. Первая и вторая суммы представляют собой кинетическую энергию электронов и атомных ядер. Третья сумма описывает потенциальную энергию взаимодействия электронов, а два других члена в левой части этого уравнения представляют собой потенциальную энергию ядер и потенциальную энергию взаимодействия ядер с электронами соответственно.

Если бы удалось найти строгое решение уравнения Шредингера вида (I, 27), тогда оказалось бы возможным получить все сведения о движении электронов и ядер в кристаллах и этим дать строгое квантовомеханическое описание всех основных физических явлений в кристаллах. Однако решение этой задачи, как известно, представляет в настоящее время непреодолимые трудности, и поэтому ограничиваются решением упрощенных задач, в которых вся проблема сводится к решению одноэлектронной задачи о движении электрона в заданном внешнем поле. Решение этой задачи, которое можно найти в любом курсе квантовой теории твердого тела (см., например, [25]), приводит к весьма важному выводу о том, что в фазовом пространстве волновых чисел энергетический спектр электрона в кристалле становится дискретным, т. е. состоящим из чередующихся между собой полос (зон) дозволенных и запрещенных энергий.

К такой же картине энергетического спектра электронов в кристалле можно прийти, если исходить из энергетических состояний электронов в изолированных атомах. По мере сближения атомов происходит уменьшение потенциальной энергии и смещение энергетических уровней электронов в каждом из атомов. Кроме того, процесс сближения атомов сопровождается еще двумя квантовомеханическими эффектами:

1) делокализацией электронов: при сближении атомов электроны перестают быть локализованными не только на уровнях, находящихся выше потенциального барьера отдельных атомов, но и ниже его; такая делокализация является следствием туннельного эффекта;

2) расширением электронных уровней. Это явление приводит к возникновению квазинепрерывных полос энергии.



Таким образом, если в изолированном атоме энергетический спектр электрона состоит из набора отдельных уровней, то переход к твердому телу (кристаллу) приводит к появлению набора квазинепрерывных полос энергии (рис. 4). Такая схема отображает энергетический спектр

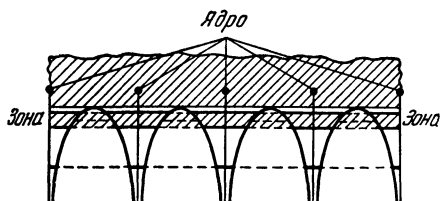


Рис. 4. Возникновение энергетических зон при сближении атомов.

электрона для одномерного случая. Для реального трехмерного кристалла получается более сложная картина;

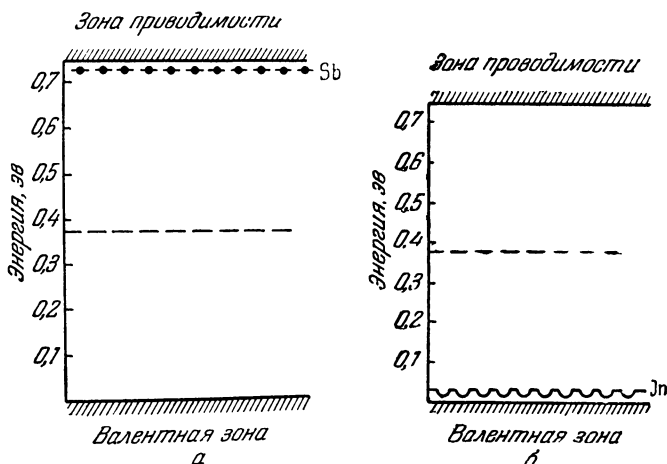


Рис. 5. Энергетические уровни сурьмы (а) и индия (б) в германии (штриховая линия — середина запрещенной зоны).

изоэнергетические поверхности для электронов в пространстве волновых чисел в этом случае представляют собой сложные многогранники, форма которых определяет

ся симметрией кристалла. В последние годы было обнаружено, что даже в кубических кристаллах (например, Ge, Si) энергетический спектр электронов имеет сложную структуру, что накладывает ряд особенностей на кинетические явления в этих кристаллах.

Рассмотренная выше схема энергетического спектра электронов относится к идеальным кристаллам и характеризует собственные свойства полупроводника. Искажения периодического потенциала решетки, вносимые примесями и структурными дефектами, приводят к возникновению локальных электронных состояний (уровней), расположенных в запрещенной зоне энергетического спектра электронов кристалла (рис. 5 и 6).

Из рис. 5 видно, что примеси сурьмы и индия создают в германии одиночные донорные и акцепторные уровни, расположенные соответственно в верхней и нижней частях запрещенной зоны. Такие примеси называются простыми. Золото является сложной примесью и создает в германии целую систему электронных уровней (рис. 6). При этом донорный уровень здесь расположен в нижней половине, а два акцепторных уровня — в верхней половине запрещенной зоны. Такие глубоколежащие уровни являются центрами захвата и рекомбинации для электронов и дырок.

Рассмотренная здесь квантовомеханическая модель примесного полупроводника позволяет при учете статистики распределения электронов по квантовым состояниям и механизма их рассеяния описать все многообразие кинетических явлений, наблюдающихся в полупроводниковых веществах.

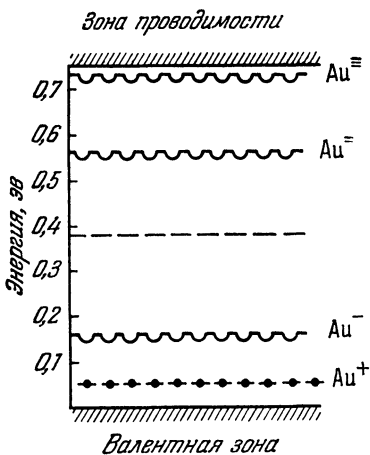


Рис. 6. Энергетические уровни золота в германии (штриховая линия — середина запрещенной зоны).

### § 8. Распределение электронов по квантовым состояниям в примесных полупроводниках

При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, в полупроводниках имеют место переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости и обратная рекомбинация их с дырками. Такие же переходы имеют место между зонами и локальными уровнями примесей и структурных дефектов. В результате этих процессов при каждой температуре устанавливается некоторое стационарное состояние, которое характеризуется определенным положением уровня химического потенциала системы или значениями концентрации носителей тока в зонах и на локальных уровнях. Формулировка задачи о распределении электронов по состояниям сводится к составлению уравнения нейтральности системы. Решение этого уравнения дает возможность определить уровень химического потенциала, а также искомое распределение электронов по квантовым состояниям полупроводника. Рассмотрим эту задачу количественно.

Запишем уравнение нейтральности для примесного полупроводника с системой донорных ( $N_{d_1}, N_{d_2}, N_{d_3}, \dots$ ) и акцепторных ( $N_{a_1}, N_{a_2}, N_{a_3}, \dots$ ) уровней в следующем виде:

$$n + N_{a_1}^e + N_{a_2}^e + \dots = p + N_{d_1}^h + N_{d_2}^h + \dots \quad (\text{I, 28})$$

Здесь  $n$  и  $p$  — концентрация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, а  $N_{a_1}^e, N_{a_2}^e, \dots$  и  $N_{d_1}^h, N_{d_2}^h, \dots$  — концентрация электронов на акцепторных уровнях и дырок на донорных уровнях. При этом в соответствии со статистикой Ферми  $n, p, N_{a_1}^e, \dots, N_{d_1}^h, \dots$  могут быть представлены следующим образом:

$$n = c f_e^{-3/2} T^{3/2} F_{1/2}(\mu^*), \quad (\text{I, 29})$$

$$p = c f_h^{-3/2} T^{3/2} F_{1/2}(-\mu^* + \Delta E^*), \quad (\text{I, 30})$$

$$N_{a_i}^e = \frac{N_{a_i}}{1 + \delta_i \exp[E_{a_i}^* - \mu^*]}, \quad (\text{I, 31})$$

$$N_{d_i}^h = \frac{N_{d_i}}{1 + \delta_i \exp[-E_{d_i}^* + \mu^*]}, \quad i = 1, 2, \dots, \quad (\text{I, 32})$$

где

$$c = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi m_0 k}{h^2} \right)^{3/2}; \quad f_e = \frac{m_0}{m_e}; \quad f_h = \frac{m_0}{m_h};$$

$$F_{1/2}(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{1 + \exp(x - \mu^*)};$$

$$\mu^* = \frac{\mu}{kT}; \quad \Delta E^* = \frac{\Delta E}{kT}; \quad E_{a,d}^* = \frac{E_{a,d}}{kT}.$$

В этих выражениях  $m_0$  — масса свободного электрона,  $m_e$ ,  $m_h$  — эффективные массы электрона и дырки соответственно,  $\mu$  — уровень химического потенциала,  $\Delta E$  — ширина запрещенной зоны,  $E_{a_i}$ ,  $E_{d_i}$  — положения в запрещенной зоне акцепторных и донорных уровней соответственно,  $N_{a_i\dots}$ ,  $N_{d_i\dots}$  — концентрация акцепторных и донорных уровней соответственно,  $\delta_i$  — фактор вырождения,  $F_{1/2}(\mu^*)$  и соответственно  $F_{1/2}(-\mu^* + \Delta E^*)$  — интегралы Ферми, взятые по всем электронам и дыркам с различной кинетической энергией.

Аналитическое решение уравнения нейтральности в виде (I, 28) связано с большими вычислительными трудностями. Поэтому в практических случаях обычно прибегают к графическому решению этого уравнения (см., например, [26]). В частном случае собственного полупроводника (отсутствие примесных уровней) или примесного полупроводника (с одним примесным уровнем) при низких температурах решение уравнения нейтральности приводит к следующим выражениям для уровня химического потенциала:

$$\mu = -\frac{\Delta E}{2} - \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{m_e}{m_h} \right)^{3/2}, \quad (I, 33)$$

$$\mu = -\frac{E_{a,d}}{2} + kT \ln \frac{1}{2} \left[ \frac{2h^3 N_{a,d}}{(2\pi m_{l,h} kT)^{3/2}} \right]^{1/2}. \quad (I, 34)$$

Из уравнений (I, 33) и (I, 34) видно, что уровень химического потенциала является функцией температуры, а для примесного полупроводника также функцией концентрации примесей,  $N_{a,d}$  (рис. 7).

Механизм проводимости и величина удельного сопротивления полупроводника непосредственно связаны с положением уровня химического потенциала. Так, в том

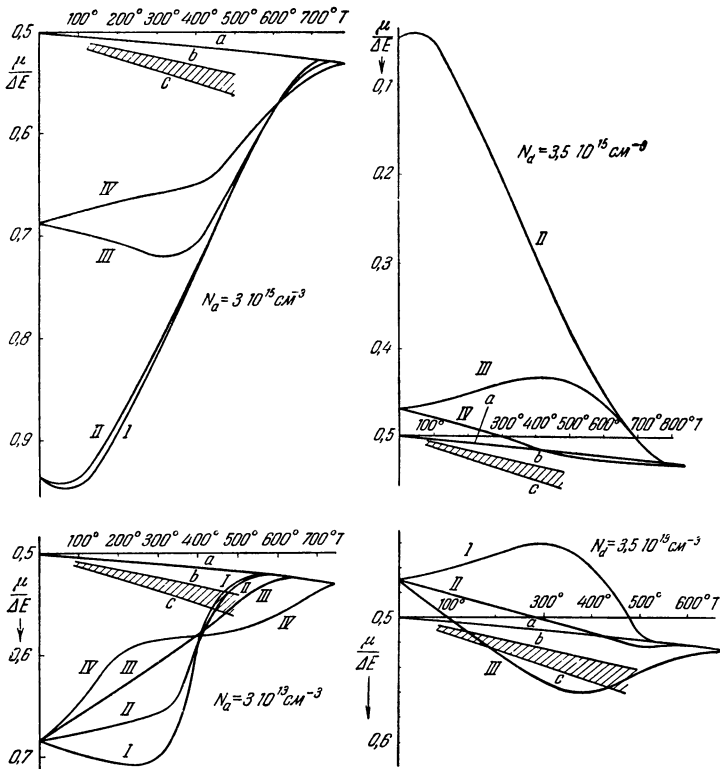


Рис. 7. Температурная зависимость уровня химического потенциала в кремнии, легированном золотом.

Концентрация золота: I— $10^{14}$  см.<sup>-3</sup>; II— $10^{16}$  см.<sup>-3</sup>; III— $10^{16}$  см.<sup>-3</sup>; IV— $10^{17}$  см.<sup>-3</sup>. Исходная концентрация других примесей ( $N_d$  — доноров и  $N_a$  — акцепторов) указана на графике.

случае, когда уровень химического потенциала расположен в верхней половине запрещенной зоны, полупроводник обладает электронным характером проводимости. Расположение же уровня химического потенциала в нижней половине запрещенной зоны свидетельствует о дырочном характере проводимости. Такая зависимость обусловли-

вается тем, что в первом случае среди подвижных носителей заряда преобладают электроны, а во втором случае — дырки. Далее, чем ближе к середине запрещенной зоны располагается уровень химического потенциала, тем меньше удельная электропроводность полупроводника (при заданной температуре) и тем больше его сопротивление приближается к сопротивлению собственного полупроводника.

### § 9. Компенсированные примеси

Легирование электронных полупроводников акцепторной примесью или дырочных полупроводников донорной примесью приводит к перераспределению подвижных носителей заряда между уровнями. При этом в зависимости от соотношения между концентрацией донорных и акцепторных примесей полупроводник становится электронным или дырочным с большим или малым сопротивлением. Таким образом, введением примесей противоположного электрического заряда (компенсирующих электрический заряд исходных примесей полупроводника) можно уменьшать концентрацию подвижных носителей тока и приблизить сопротивление примесного полупроводника к сопротивлению собственного. Проиллюстрируем это на примере легирования германия медью и кремния золотом.

Пусть в качестве исходного материала взят электронный германий (легированный сурьмой), в который диффузионным способом вводится определенное количество меди, концентрация которой равна  $N_{Cu}$ . Атомы меди создают в германии три акцепторных уровня, расположенных последовательно на  $0,04 \text{ эв}$  и  $0,32 \text{ эв}$  выше валентной зоны и на  $0,26 \text{ эв}$  ниже зоны проводимости [27] (рис. 8). Атомы сурьмы создают донорные уровни, расположенные на  $\sim 0,01 \text{ эв}$  ниже дна зоны проводимости. Введение меди приводит к перераспределению электронов между донорными уровнями сурьмы и акцепторными уровнями меди. При этом в зависимости от соотношения между концентрацией сурьмы и меди могут возникнуть различные ситуации, которые иллюстрируются графически на рис. 8. Подбирая концентрацию сурьмы (или меди) так, чтобы выполнялось условие  $2 N_{Cu} < N_{Sb} < 3 N_{Cu}$ , получаем высокоомный

германий  $n$ -типа (рис. 8, б). При  $N_{Cu} < N_{Sb} < 2N_{Cu}$  получаем высокоомный германий  $p$ -типа, а при  $N_{Sb} > 3N_{Cu}$  и  $N_{Sb} < N_{Cu}$  — низкоомный германий  $n$ -типа и  $p$ -типа, соответственно. При достаточно низких температурах уровень химического потенциала совпадает с примесным уровнем, который еще частично заполнен электронами.

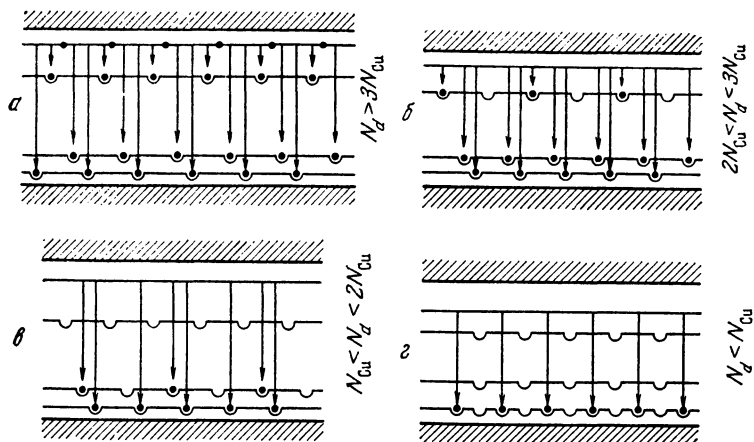


Рис. 8. Компенсация примеси в германии.

$a$  —  $n$ -типа, низкоомный;  $б$  —  $n$ -типа, высокоомный;  $в$  —  $p$ -типа, высокоомный;  $г$  —  $p$ -типа, низкоомный.

На рис. 7 представлено семейство кривых, изображающих зависимость уровня химического потенциала от температуры для электронного, дырочного и собственного кремния, легированного различными количествами золота ( $N_{Au}$ \*) при различных значениях исходных концентраций донорных ( $N_d$ ) и акцепторных ( $N_a$ ) примесей в образцах. Так как ширина зоны уменьшается с ростом температуры, то для удобства отсчета здесь по оси ординат отложено значение уровня химического потенциала, отнесенное к ширине зоны при данной температуре. В качестве начала отсчета выбрана нижняя граница зоны проводимости. Линия  $a$  изображает ход уровня химического по-

\*) Золото создает в кремнии два глубоколежащих уровня: донорный, расположенный на  $0,37 \text{ эв}$  от валентной зоны и акцепторный, расположенный на  $0,54 \text{ эв}$  от зоны проводимости [28].

тенциала в зависимости от температуры в собственном кремнии, а линии  $b$  и  $c$  являются соответственно линиями равенства нулю коэффициента термоэ.д.с. и коэффициента Холла \*).

На приведенных графиках обращает на себя внимание то обстоятельство, что введением в электронный кремний золота в количестве, значительно превышающем исходную концентрацию доноров, можно сместить кривую химического потенциала ниже уровня химического потенциала собственного кремния, изменив таким образом электронный характер проводимости материала на дырочный. В то же время в случае дырочного кремния уровень химического потенциала с введением золота ни при каких условиях не пересекает границы химического потенциала собственного кремния, оставаясь все время в нижней половине зоны. Введение золота в собственный кремний смещает уровень химического потенциала в нижнюю половину зоны, делая кремний дырочным.

На рис. 9 представлен график зависимости удельного сопротивления кремния (при  $18^\circ\text{C}$ ) от количества введенного золота для электронных и дырочных образцов различного исходного сопротивления (с различной исходной концентрацией донорной  $N_d$  и акцепторной  $N_a$  примеси в образцах). По оси ординат отложены результирующие значения удельного сопротивления, а также концентрации электронов и дырок после легирования кремния золотом. На оси абсцисс нанесены значения концентрации введенного золота. Исходные значения удельного сопротивления образцов указываются цифрами над каждой кривой. Прямая в центре, параллельная оси абсцисс, — удельное сопротивление «собственного» кремния.

Приведенный здесь график (рис. 9) наглядно иллюстрирует те широкие возможности изменения сопротивления полупроводника, возникающие при введении компенсирующих примесей. Однако перераспределение электрических зарядов между примесями сказывается не только на электрических свойствах, но также влияет на процессы

---

\*) Линии нулевых значений коэффициента термоэ.д.с. и коэффициента Холла сдвинуты относительно положения химического потенциала собственного кремния из-за различия подвижности электронов и дырок.



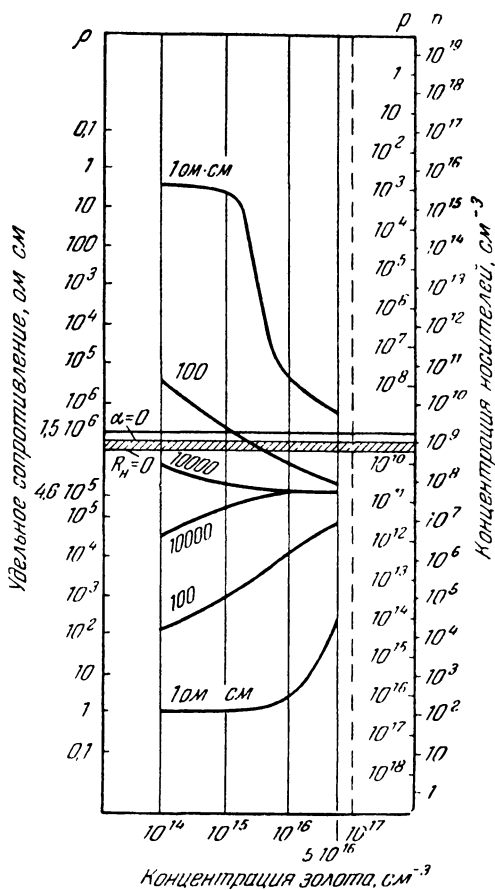


Рис. 9. Теоретическая зависимость удельного сопротивления кремния от концентрации введенного золота (при  $T=291^\circ\text{K}$ ). Три верхние кривые относятся к электронному кремнию, три нижние кривые — к дырочному кремнию. Цифрами на кривых обозначено сопротивление образцов до легирования золотом.

диффузии и растворимости примесей в полупроводниках. Последнее обуславливается изменением ионных радиусов частиц и кулоновским взаимодействием между этими частицами (см. гл. III).

Мы уделили значительное внимание описанию влияния примесей на свойства полупроводниковых кристаллов. Примеси являются наиболее часто встречающимися и наиболее управляемыми дефектами кристаллической решетки реальных кристаллов. Наряду с примесями и тепловыми дефектами в реальных кристаллах наблюдаются и другого рода структурные дефекты, описанию которых посвящены последующие два параграфа.

### § 10. Центры окрашивания в изолирующих кристаллах и полупроводниках

К структурным дефектам в изолирующих и полупроводниковых кристаллах относятся также и центры окрашивания (рис. 10). Такие дефекты обычно возникают в кристаллах бинарных соединений с ионным характером связи, когда имеет место отклонение состава этих соединений от стехиометрического. Так, прогрев щелочно-галогидных кристаллов в парах щелочного металла приводит к появлению характерной полосы поглощения, максимум которой лежит в видимой части спектра. Такие кристаллы становятся окрашенными (NaCl — в желтый цвет, KCl — в синий цвет и т. д.). Химический анализ таких кристаллов показывает, что они всегда содержат избыток щелочного металла. (На некоторых щелочно-галогидных кристаллах удается также получить характерную окраску при прогреве их в атмосфере галогидов.)

В настоящее время принято считать, что окрашивание щелочно-галогидных кристаллов вызвано появлением

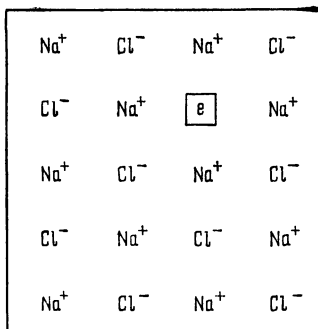


Рис. 10. Модель центра окрашивания в NaCl.

в энергетическом спектре электронов кристалла локальных состояний, заполненных электронами (или дырками в случае прогрева в атмосфере галоидов). Такие состояния обуславливаются отклонением состава щелочно-галоидного соединения от стехиометрического наличием избытка одной из компонент; при этом в ионных кристаллах, как правило, осуществляется образование структуры с вакантными узлами. В таких кристаллах последнее, вероятно, энергетически более выгодно, чем образование структуры с лишними ионами в междоузлиях [13]. Следовательно, модель центра окрашивания, возникающего при прогреве щелочно-галоидных кристаллов в парах щелочного металла, можно представить себе как электрон, захваченный (локализованный) вакантным узлом галоида. Аналогично этому, центр окрашивания, возникающий при прогреве этих кристаллов в атмосфере галоидов, можно интерпретировать как дырку, захваченную вакантным узлом щелочного металла. Для обозначения таких центров окрашивания, возникающих вследствие наличия анионных вакансий, впредь будем пользоваться символом  $V_c^-$ , а для обозначения центров окрашивания, возникающих вследствие наличия катионных вакансий — символом  $V_c^+$ . Энергетическая схема электронных состояний кристаллов, содержащих центры окрашивания, аналогична изображенной на рис. 6.

Структурные дефекты типа центров окрашивания имеют место также в кристаллах бинарных полупроводниковых соединений с ионным характером связи. Например, кристаллы  $ZnO$  при прогреве в вакууме, когда происходит потеря кислорода, приобретают желтую окраску. Однако для большинства полупроводниковых кристаллов максимум полосы поглощения обычно лежит в невидимой (инфракрасной) области спектра. Наличие центров окрашивания в таких кристаллах приводит лишь к изменению их электрических свойств без видимого изменения окраски. В качестве примера такого полупроводникового кристалла рассмотрим  $PbS$ . Установлено (см., например, [14]), что прогрев кристаллов  $PbS$  в парах серы приводит к увеличению дырочной проводимости. При этом концентрация дырок возрастает с увеличением давления паров серы. Если же вести прогрев при доста-

точно низких давлениях паров серы или в вакууме, то кристаллы приобретают электронный характер проводимости, а концентрация электронов возрастает с уменьшением давления паров серы. Такое влияние термической обработки на электрические свойства PbS можно связать с возникновением в этом веществе центров окраски. Действительно, прогрев PbS в парах серы приводит к возникновению катионных вакансий, а прогрев в вакууме — к возникновению анионных вакансий. Локализация на катионных и анионных вакансиях дырок и электронов, соответственно создает центры окрашивания типа  $V_c^+$  и  $V_c^-$ . При этом опыт показал, что в PbS каждый  $V_c^+$ -центр содержит лишь одну дырку, а каждый  $V_c^-$ -центр содержит лишь один электрон, несмотря на то, что PbS образуется из двукратно заряженных ионов  $Pb^{2+}$  и  $S^{2-}$ . Такое несоответствие между валентностью компонент и зарядом центров окрашивания связано с характером расположения соседних ионов вблизи вакансии.

Рассмотрим это на примере образования центров окрашивания типа  $V_c^+$ . Образование катионной вакансии (уход иона  $Pb^{2+}$ ) не должно нарушать нейтральности решетки. Это может быть реализовано одним из следующих способов:

1. Возникновением рядом с катионной вакансией нейтрального атома серы. При этом эффективный заряд самой вакансии равен нулю. Обозначим такое состояние символом  $\boxed{Pb} S$ .

2. Возникновением рядом с катионной вакансией иона  $S^-$ . При этом эффективный заряд самой вакансии равен  $+1$ . Обозначим такое состояние символом  $[Pb^+] S^-$ .

3. Возникновением рядом с катионной вакансией иона  $S^{2-}$ . Эффективный заряд вакансии становится при этом равным  $+2$ . Обозначим это состояние символом  $[Pb^{2+}] S^{2-}$  \*). Перечисленные здесь три возможных состояния схематически изображены на рис. 11.

\*) Здесь условно приписываются определенные состояния только одному атому серы. В действительности такие состояния могут быть распределены на целую группу атомов серы — размazаны по некоторой области кристалла. Далее предполагается, что образование катионной вакансии связано с уходом атома свинца из кристалла.

Первое состояние — наличие в запрещенной зоне двух свободных уровней (рис. 11, а) может иметь место только при очень низких температурах. Для умеренных температур будет реализоваться второе состояние — заполнение нижнего уровня электронами и возникновение в валентной зоне дырок (по одной дырке на каждый нижний акцепторный уровень, см. рис. 11, б). Оккупация второго уровня с образованием в валентной зоне двух дырок может произойти лишь при высоких температурах. Но при

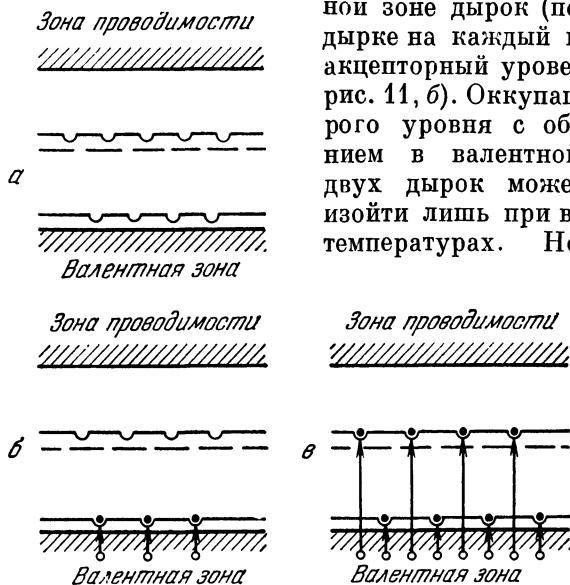


Рис. 11. Возможные энергетические состояния центров окрашивания ( $V_c^+$  в PbS).

таких температурах преобладают переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, поэтому третье возможное состояние (рис. 11, в) остается незамеченным. Этим, вероятно, и объясняется наблюдающийся на опыте факт возникновения одной подвижной дырки на каждую катионную вакансию в PbS.

Аналогичная ситуация имеет место и в случае образования центров окрашивания типа  $V_c^-$ . В этом случае каждый  $V_c^-$ -центр является источником одного электрона.

Мы рассмотрели механизм возникновения центров окрашивания в PbS; в других полупроводниках он, разу-

меется, имеет другие специфические особенности. Общим во всех случаях является лишь то, что возникновение центров окрашивания всегда связано с возникновением в кристаллической решетке вакантных узлов, вблизи которых локализируются электроны и дырки.

### § 11. Дислокации

К наиболее часто встречающимся несовершенствам кристаллической структуры относятся также и дислокации. Дислокациями принято называть особого рода искажения кристаллической структуры, возникающие вследствие сдвигов отдельных областей кристалла в процессе роста или при пластической деформации. Различают два основных вида дислокаций: линейные и винтовые.

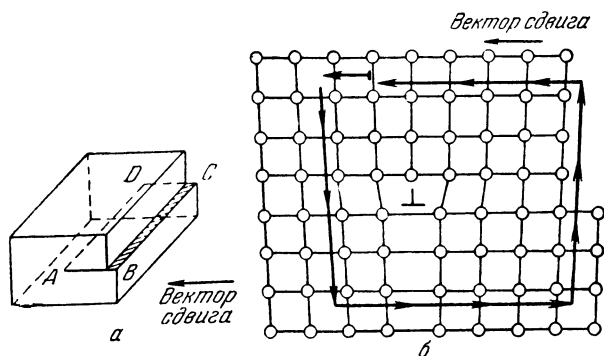


Рис. 12. Модель линейной дислокации ( $ABCD$  — плоскость скольжения, значок  $\perp$  — линейная дислокация, а стрелками показан обход контура Бюргерса).

Линейная дислокация (рис. 12,  $a$  и  $b$ ) может возникнуть вследствие такого сдвига одной области кристалла относительно другой, при котором число атомных плоскостей в этих областях кристалла различается на единицу. Наиболее искаженная область кристалла в плоскости скольжения является центром дислокации. Периферийная область вокруг центра, вплоть до границ восстановления правильной структуры может быть названа областью дислокации. Линейные дислокации возникают в плоскости, перпендикулярной к вектору сдвига.

Винтовые дислокации (рис. 13, *a* и *б*) возникают в плоскости кристалла, параллельной вектору сдвига. В этом случае сдвиг происходит через всю толщину кристалла в направлении вектора сдвига таким образом, что в этой области кристалла атомные плоскости вместо параллельного расположения друг над другом образуют одну винтовую поверхность подобно винтовой лестнице.

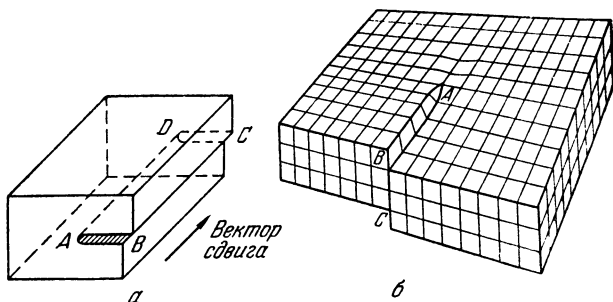


Рис. 13. Модель винтовой дислокации ( $ABCD$  — плоскость скольжения).

Вследствие ограниченности области сдвига внутри кристалла дислокации (по самому определению) должны быть замкнутыми или оканчиваться на границе кристалла (или кристаллита в поликристаллическом веществе). Чаще всего дислокации оканчиваются на поверхности кристалла. Поэтому экспериментально они могут наблюдаться по фигурам травления, которые и представляют собой места выходов дислокаций на поверхность кристалла (рис. 14).

Для характеристики дислокации вводится вектор Бюргерса — отрезок, замыкающий контур в неискаженной области кристалла вокруг находящегося внутри линейного несовершенства (дислокации). Такой контур принято называть контуром Бюргерса [16] (см. рис. 12, *б*). Знак вектора Бюргерса зависит от направления обхода по контуру Бюргерса. Последнее обычно выбирается по правилу правого винта. Вектор Бюргерса обычно кратен трансляционному вектору решетки. Если дислокация образована вследствие сдвига, то вектор Бюргерса совпадает с вектором сдвига.

Дислокации могут перемещаться по кристаллу в плоскости скольжения или перпендикулярно к ней. При движении дислокации в плоскости скольжения увеличивается область сдвига, и кристалл пластически деформируется.

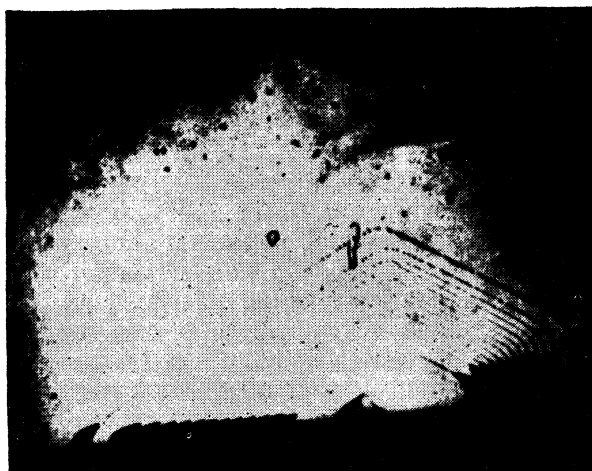


Рис. 14. Осаждение меди на дислокациях в кремнии [17].

Движение дислокации в перпендикулярном направлении связано с переносом вещества — диффузией. При этом может происходить достройка оборванной атомной плоскости путем присоединения дислоцированного атома или атома из ближайшего узла решетки. Дальнейший обрыв этой особой атомной плоскости (движение дислокации в противоположном направлении) может происходить путем ухода крайнего атома в междоузлии или вследствие рекомбинации с подошедшей вакансией.

Перемещение дислокаций требует небольших затрат энергии. С ростом температуры скорость перемещения резко увеличивается, что приводит к процессу их взаимного уничтожения (при встрече двух противоположно направленных дислокаций) или образования единичной дислокации. Вследствие этого длительный отжиг кристалла приводит к уменьшению плотности дислокаций и



приближению структуры кристалла к более совершенному состоянию.

Степень совершенства кристалла характеризуется плотностью дислокаций, определяемой по числу ямок травления на единице поверхности кристалла. При создании дислокаций путем изгиба кристалла наблюдается простое соотношение между плотностью дислокаций  $\rho$  и радиусом изгиба  $r$ :

$$\rho = \frac{1}{rb}, \quad (I, 35)$$

где  $b$  — вектор Бюргерса.

Наличие дислокаций сказывается не только на механических свойствах кристаллов, но влияет также на их электрические свойства, особенно для полупроводниковых кристаллов. Влияние дислокаций на электрические свойства полупроводников обуславливается следующими факторами:

1. Вследствие понижения потенциальной энергии решетки в области дислокаций примеси, содержащиеся в кристалле, диффундируют к этим областям, создавая вокруг дислокаций скопления примесей («примесная атмосфера»). Это было подтверждено экспериментально на кристаллах кремния, легированных медью [17]. Микрофотографии, полученные в инфракрасном свете на таких образцах кремния (см. рис. 14), показали, что скопление меди происходит вдоль нитеобразных путей (дислокаций), заканчивающихся на поверхности у ямок травления.

2. Наличие на границе оборванной плоскости (линейной дислокации) атомной цепочки с ненасыщенной связью создает дополнительные локальные электронные уровни в энергетическом спектре кристалла. В случае германия эти уровни являются акцепторными и по данным [18] располагаются в запрещенной зоне на 0,2 эв от дна зоны проводимости.

3. Наличие дислокаций влияет на процессы рассеяния и рекомбинации подвижных носителей тока. Вызванное дислокациями рассеяние уменьшает подвижность носителей тока. Однако при обычных плотностях дислокаций ( $\sim 10^3$ — $10^5$  см<sup>-2</sup>) в германии, например, наблюдается лишь незначительное уменьшение подвижности (в области

комнатных температур) [19]. Более существенно влияют дислокации на процессы рекомбинации, а следовательно, на время жизни неравновесных носителей тока. В германии, например, оно линейно убывает с ростом плотности дислокаций [20]. Поэтому получение германия, кремния и других полупроводниковых материалов с минимальной плотностью дислокаций (в пределе — без дислокаций) является актуальной задачей в технике выращивания полупроводниковых кристаллов.

Дислокации могут также оказывать существенное влияние на процессы диффузии и растворимость примесей в полупроводниках. Выше уже указывалось, что дислокации служат местами скопления примесей в кристаллах. Это особенно относится к подвижным (быстро диффундирующим) примесям (например, Cu и Ni в германии, Au и Cu в кремнии и др.), энергия связи которых в кристалле меньше, чем на дислокациях. Следует ожидать, что наличие дислокаций будет увеличивать растворимость и уменьшать скорость диффузии таких примесей в кристаллах. С другой стороны, дислокации являются также источниками вакансий. Поэтому, если диффузия примеси происходит путем перемещения частиц по вакансиям, то наличие дислокаций должно привести к увеличению скорости диффузии.

Исследование влияния дислокаций на скорость диффузии и растворимость примесей имеет важное значение для выяснения механизма взаимодействия примесей со структурными дефектами полупроводниковых кристаллов.

## § 12. Химическая связь в полупроводниках

Природа химического взаимодействия и характер связи в реальных кристаллах являются одним из основных вопросов теории твердого тела. Было установлено, что условием образования ионной связи в кристаллах является большое различие в значениях электроотрицательности компонент соединения, а основным условием образования ван-дер-ваальсовой связи — большая величина поляризуемости атомов или молекул.

Цинтлю и Хуземану [21] на основе изучения кристаллических структур различных соединений, образованных

металлами, удалось показать, что в периодической системе Менделеева существует четкая граница, отделяющая структуры, характерные для металлов, от структур, характерных для солеобразных соединений. Положение этой границы (так называемой «границы Цинтля») определяется величиной сродства к электрону различных элементов, т. е. их способностью образовывать отрицательные ионы в соединениях с металлами. Известно, что такими анионообразователями являются элементы IVБ, VБ, VIБ и VIIБ групп периодической системы Менделеева. Поэтому «граница Цинтля» как раз проходит по элементам IV групп — C, Si, Ge, Sn, Pb.

Металлы, стоящие по разные стороны от «границы Цинтля», при взаимодействии образуют структуры, характерные для соединений с ионной и ковалентной связью. Такие структуры обладают, как правило, полупроводниковыми свойствами [22].

В последнее время Мозер и Пирсон [23] ввели понятие «полупроводниковой связи» и установили критерий, с помощью которого удастся предсказать полупроводниковый характер элементарных кристаллов и соединений, исходя из валентности компонент и стехиометрической формулы соединения.

Для того чтобы кристалл являлся полупроводником, необходимо, чтобы были выполнены следующие условия: связь должна быть преимущественно ковалентной и приводить к образованию полностью заполненных *s*- и *p*-состояний в валентных оболочках атомов элементарных кристаллов. В случае бинарных соединений такое заполнение должно иметь место по крайней мере в одном из двух связанных между собой атомов. Связи должны образовать сплошную одно-, двух- или трехмерную сетку по всему кристаллу.

Наличие незанятых электронами «металлических» орбит в некоторых атомах соединения не нарушает полупроводникового характера кристалла до тех пор, пока эти атомы не связываются между собою. Наличие вакантных «металлических» орбит может привести к появлению резонанса, при котором координационные числа атомов становятся равными их валентности. Поскольку в случае ковалентной связи любой атом не может принять больше электронов,

чем его валентность, то заполнение *s*- и *p*-состояний может иметь место только для атомов IV — VII групп периодической системы Менделеева. (Элементы переходных групп здесь исключаются.) Отсюда вытекает одно важное следствие: полупроводниковыми свойствами будут обладать такие соединения, в состав которых входит по крайней мере один элемент из IV — VII групп периодической системы.

Критерий «полупроводниковой связи», согласно Мозеру и Пирсону [23], может быть выражен в виде следующего уравнения:

$$\frac{n_e}{n_a} + b = 8, \quad (I, 36)$$

здесь  $n_e$  — число валентных электронов на одну молекулу в кристалле,  $n_a$  — число атомов элементов IV — VII групп, входящих в состав молекулы (элементы переходных групп исключаются);  $b$  — число связей, образуемых одним из этих атомов с другим таким же атомом (табл. 5).

Таблица 5

Значения  $n_e$ ,  $n_a$  и  $b$  для различных полупроводников

	$n_e$	$n_a$	$b$		$n_e$	$n_a$	$b$
Ge	4	1	4	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	16	2	0
As	5	1	3	AgInTe <sub>2</sub>	16	2	0
Se	6	1	2	SiC	8	2	4
InSb	8	1	0	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	24	3	0
Mg <sub>2</sub> Sn	8	1	0	PbS*)	8	1	0
Li <sub>3</sub> Bi	8	1	0	BaTiO <sub>3</sub>	24	3	0
CdSb	7	1	1				

\*) Здесь Pb входит в соединение с валентностью 2.

Для иллюстрации преобладания ковалентной связи в полупроводниковых соединениях в табл. 6 приводятся значения разности электроотрицательностей  $\Delta\chi$  между компонентами некоторых типичных полупроводниковых соединений. Как видно из этой таблицы,  $\Delta\chi$  здесь лежит

Таблица 6

Значения разности электроотрицательностей  $\Delta\chi$  между компонентами различных полупроводниковых соединений

Соединение	$\Delta\chi$	Соединение	$\Delta\chi$	Соединение	$\Delta\chi$
SiC	0,7	Mg <sub>2</sub> Sn	0,6	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0,8
InSb	0,5	Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	0,6	PbS	0,9
CdTe	0,6	Li <sub>3</sub> Bi	0,8	PbSe	0,7
AgJ	0,8	CdSb	0,3	PbTe	0,5

в пределах единицы, что составляет максимальную долю ионной связи порядка 20% [24].

Ионные соединения типа NaCl или окислы типа BaO удовлетворяют критерию «полупроводниковой связи» (I, 28). Но это отнюдь не является противоречием, поскольку в таких соединениях под действием света наблюдается также электронная проводимость, и они могут рассматриваться как полупроводники с очень большой запрещенной зоной.

Таким образом, исходя из валентности элементов и стехиометрической формулы, критерий «полупроводниковой связи» позволяет четко разграничить полупроводник, с одной стороны, и металлы и металлические сплавы — с другой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Иоффе, Ann. d. Phys. 72, 461 (1923).
2. Я. И. Френкель, Zs. f. Phys. 35, 652 (1926).
3. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
4. Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
5. Экспериментальная ядерная физика, под ред. Сегре, ИЛ, 1955.
6. G. K i n c h i n, R. P e a s e, Rep. on progr. on Phys. 18, 2 (1955).
7. Ф. Зейтц, Сб. «Действие излучений на полупроводники и изоляторы», стр. 3, ИЛ, 1954.
8. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, ОГИЗ, 1948.
9. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.

10. О. Райс, Электронное строение и химическая связь, ИЛ, 1949.
  11. В. П. Жузе, ЖТФ 25, 12, 2079 (1955).
  12. W. Schottky, M. Veber, Acta Metall. 6, 5, 320 (1958).
  13. С. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
  14. J. Bloem, F. Kröger, Phil. Res. Reports 12, 4, 281 (1957).
  15. J. Friedel, Adv. Phys. 3, 416 (1954); Phil. Mag. 46, 514 (1955).
  16. В. Рид, Дислокация в кристаллах, Металлургиздат, 1957.
  17. W. Dash, J. Appl. Phys. 27, 10, 1193 (1956).
  18. Pearson, Read. Morin. Phys. Rev. 93, 4 (1954).
  19. Read, Phil. Mag. 46, 373 (1955).
  20. Kurtz, Kulin, Averbach, Phys. Rev. 101, 4 (1956).
  21. E. Zintl, E. Haseman, Zs. Phys. Chemie 21, 138 (1933); 211, 113 (1933).
  22. Б. И. Болтакс, В. П. Жузе, Изд. АН СССР, сер. физ. XVI, 2, 155 (1952).
  23. E. Mooser, W. Pearson, J. Chem. Phys. 26, 4, 893 (1957).
  24. Э. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, Гостехиздат, 1951.
  25. Г. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1957.
  26. А. Л. Коренблиг, А. Штейнберг, ЖТФ 26, 5, 927 (1956).
  27. H. Woodbury, W. Tyler, Phys. Rev. 105, 1, 84 (1957).
  28. C. Collins, R. Carlson, C. Gallagher, Phys. Rev. 105, 4, 1168 (1957).
-

## ГЛАВА II

### КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ САМОДИФФУЗИИ И ДИФФУЗИИ ПРИМЕСЕЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

#### § 1. Основные представления о кинетике диффузионных процессов в твердых телах

В твердых телах, так же как и в жидкостях и газах, благодаря тепловому движению происходит непрерывное перемешивание частиц. Однако в твердых телах из-за больших сил сцепления между частицами эти процессы протекают обычно в миллионы и миллиарды раз медленнее, чем в газах, и в тысячи и миллионы раз медленнее, чем в жидкостях. «Скорость перемешивания», выражаемая вероятностью  $\omega$  перехода частицы из одного равновесного положения в решетке в другое вследствие статистического характера процесса, изменяется с температурой по экспоненциальному закону

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right). \quad (\text{II, 1})$$

Здесь  $T$  — температура в градусах Кельвина,  $k$  — постоянная Больцмана, а  $\Delta W$  — высота потенциального барьера, который должна преодолеть частица, чтобы перейти из одного положения равновесия в решетке в другое, например из одного узла или междоузлия соответственно в другой узел или междоузлие (на рис. 15 из положения  $a$  в положение  $b$ ).

При одинаковой температуре вероятность перехода  $\omega$  для различных кристаллов определяется значением  $\Delta W$ . Последнее зависит от прочности связи частиц в кристаллической решетке вещества. Не вдаваясь в подробности, которые будут рассмотрены в последующем, отметим лишь,

что величина  $\omega$  определяется также и степенью ангармоничности колебаний частиц в кристаллической решетке. В свою очередь степень ангармоничности колебаний частиц зависит от их массы.

Изложенные здесь представления вытекают из разработанной Я. И. Френкелем кинетической теории реальных кристаллов и являются основой впервые предложенной им [1] теории диффузии в твердых телах. Вместо величины

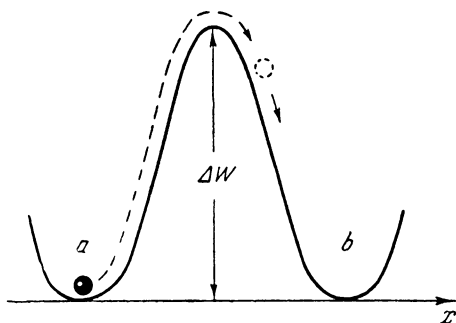


Рис. 15. Переход атома через потенциальный барьер.

$\omega$  Я. И. Френкель вводит в рассмотрение обратную величину  $\frac{1}{\omega} = \tau$ , представляющую собой среднее время нахождения частицы в одном из положений равновесия — время оседлой жизни, для которого справедливо соотношение

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right), \quad (\text{II}, 2)$$

где  $\tau_0$  — постоянная, по порядку величины равная периоду собственных колебаний атомов в узлах кристаллической решетки ( $10^{-13}$  сек). Далее, поскольку происходят многочисленные переходы частиц из одних положений равновесия в другие, то можно ввести также понятие скорости перемещения частиц (дислоцированных атомов или дефектов) по кристаллу, определив ее как  $v = \frac{\delta}{\tau}$ , где  $\delta$  — ближайшее расстояние между двумя положениями равновесия (расстояние между двумя узлами или междоузлиями). При этом выявляется некоторая аналогия между характером



перемещения частиц в твердом теле и в газе, что дает возможность воспользоваться для определения коэффициента диффузии в кристаллах формулой кинетической теории газов:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \frac{\lambda^2}{\tau}. \quad (\text{II, 3})$$

Здесь  $\bar{\lambda}$  — средняя длина свободного пробега атомов в газе, а  $\tau$  — время между двумя столкновениями их. Однако при этом следует учитывать и существующее различие между кинетикой движения частиц в газе и в твердом теле. В то время как в газах длины пробегов имеют самые различные значения, в кристаллах все элементарные перемещения имеют одну и ту же величину, равную ближайшему расстоянию между двумя узлами или междоузлиями. Поэтому удобнее перейти от средних значений длины свободного пробега к среднеквадратичным.

Обозначим через  $x$  фактическую (переменную) длину свободного пробега частиц в газе. Тогда вероятность того, что частица пролетит этот путь  $x$ , не испытав ни одного столкновения, равна  $e^{-x/\lambda}$ , а среднее квадратичное значение

$$\overline{x^2} = \frac{\int_0^{\infty} x^2 e^{-x/\lambda} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x/\lambda} dx} = 2\lambda^2. \quad (\text{II, 4})$$

Подставив (II, 4) в (II, 3), получаем:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\bar{x}^2}{\tau}.$$

Так как в кристаллах  $\overline{x^2} = \delta^2$ , то в этом случае

$$D = \frac{1}{6} \frac{\delta^2}{\tau}, \quad (\text{II, 5})$$

или, с учетом (II, 2):

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right). \quad (\text{II, 5a})$$

Обозначив в формуле (II, 5a) предэкспонентный множитель

$D^2/6\tau_0$  через  $D_0$ , можно записать ее в следующем виде:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right)^* \quad (\text{II, 5б})$$

Эта формула находится в полном согласии с ранее установленной для твердых тел эмпирической зависимостью коэффициента диффузии от температуры [см. (В, 3)].

Экспериментальному значению энергии активации  $Q$  здесь соответствует величина  $\Delta W$  — высота потенциального барьера между двумя равновесными положениями атомов в кристаллической решетке. В приведенной формуле (II, 5б)  $\Delta W$  учитывает лишь энергию миграции атомов. В общем случае этот параметр представляет собой сумму двух членов — энергии миграции частиц и энергии образования тепловых дефектов. При этом  $\Delta W$ , как и энергия дефектообразования  $\Delta U$  [см. (I,9)], не является постоянной величиной, а зависит от температуры (так как с температурой изменяются межатомные силы в кристалле). В первом приближении зависимость  $\Delta W$  от температуры можно также представить линейной формулой [1]:

$$\Delta W = (\Delta W)_0 - \gamma T, \quad (\text{II, 6})$$

где  $(\Delta W)_0$  — энергия активации, экстраполированная к нулю абсолютной температуры, а  $\gamma$  — численный коэффициент, связанный с ангармоничностью колебаний атомов твердого тела.

\*) Несколько иной вид зависимости коэффициента диффузии от температуры был получен Лэнгмюром и Дешманом [21]:

$$D = d^2 \frac{Q}{\mathcal{N}^2 A h} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (\text{II, 5в})$$

Здесь  $d$  — расстояние между атомными плоскостями,  $\mathcal{N}_A$  — число Авогадро,  $h$  — постоянная Планка,  $R$  — газовая постоянная. Эта формула выведена для диффузии в простых кубических решетках. При выводе ее предполагалось, что вероятность ухода атома из атомной плоскости пропорциональна величине  $\nu \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$ , где  $\nu$  — частота колебаний твердого тела, связанная с энергией активации  $Q$  соотношением  $\nu = Q/N_0 h$ .

Формулу Лэнгмюра — Дешмана следует рассматривать как эмпирическую, поскольку частота  $\nu$  является эмпирической величиной, определяемой из экспериментальных значений энергии активации.

И. Я. Дехтяр [7] получил следующее выражение для коэффициента  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{3}{2} \alpha \chi^{-1} V_a. \quad (\text{II, 6a})$$

Здесь  $\alpha$  — коэффициент расширения,  $\chi$  — коэффициент сжимаемости, а  $V_a$  — объем грамм-атома вещества.

Теория Я. И. Френкеля правильно обосновала температурную зависимость коэффициентов диффузии в твердых телах. Однако следует отметить, что в этой теории не удалось полностью раскрыть физический смысл диффузионных параметров. Это относится прежде всего к предэкспоненциальному множителю  $D_0$ , который в рамках этой теории лишен какого-либо физического смысла. Что же касается энергии активации, то по своему смыслу она должна быть связана с межатомными силами кристалла. Прямой теоретический расчет энергии активации в настоящее время чрезвычайно затруднен. Поэтому различными авторами делались попытки связать ее с некоторыми другими величинами, поддающимися расчету или экспериментальному определению. Так, согласно Я. И. Френкелю [1], при самодиффузии энергия активации должна быть близка по величине теплоте испарения кристалла. На опыте, однако, как правило, наблюдаются более низкие значения. Брауне [2] пытался связать энергию активации с температурой плавления кристалла. При этом он получил следующее соотношение:

$$Q = 3kT_{\text{пл}}b^2. \quad (\text{II, 6б})$$

Здесь  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления кристалла, а  $b$  — эмпирический множитель, величина которого для многих металлов лежит в пределах 1,5—2,0. Однако это соотношение пригодно лишь для грубой оценки энергии активации, так как отсутствует критерий выбора величины  $b$ .

## § 2. Диффузия и теория абсолютных скоростей реакций

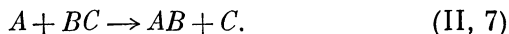
С точки зрения кинетики процессов существует близкое сходство между диффузией и реакциями распада или образования химических соединений. Действительно, процесс диссоциации молекулы  $AB$  на составляющие атомы

$A$  и  $B$  ( $AB \rightarrow A + B$  или обратный процесс:  $A + B \rightarrow AB$ ) происходит путем преодоления частицами некоторого энергетического барьера реакции. То же имеет место и в случае диффузии. Переход диффундирующей частицы из одного положения равновесия в другое также связан с преодолением этой частицей некоторого энергетического барьера между двумя положениями равновесия (см. рис.15). Это обстоятельство дает возможность применить к процессам диффузии метод теории абсолютных скоростей реакций и использовать полученные в этой теории соотношения для вычисления диффузионных параметров.

Теория абсолютных скоростей реакций, возникшая и развившаяся на протяжении последних двадцати лет, базируется на методах квантовой механики и статистики [3], которые позволяют более точно, чем это делалось раньше, определять количественно параметры реакции и таким образом вычислять абсолютную скорость химической реакции. С другой стороны, при этом удается получить достаточно наглядную картину механизма реакции. Поскольку для описания диффузионных процессов достаточно пользоваться классическими представлениями, излагаемые ниже элементы теории абсолютных скоростей реакций также даются нами в классическом приближении.

Основная идея теории абсолютных скоростей реакции заключается в следующем: любой процесс, связанный с переходом системы частиц из одного состояния (начального) в другое (конечное), всегда протекает таким образом, что система проходит через некоторое критическое промежуточное состояние.

Это критическое состояние (переходное состояние) получило название «активированного комплекса». В качестве простого и наглядного примера «активированного комплекса» рассмотрим реакцию между атомом  $A$  и молекулой  $BC$  (рис. 16). Предположим, что в результате сближения  $A$  и  $BC$  произойдет реакция замещения вида:



Пусть в молекуле  $BC$  атомы связаны ординарной ковалентной связью, а атом  $A$  имеет один неспаренный валентный электрон. Обозначим через  $U_0$  потенциальную энергию системы в первом состоянии. Теперь начнем

сближать атом  $A$  с молекулой  $BC$ ; при этом из-за взаимодействия электронов будет уменьшаться притяжение между атомами в молекуле  $BC$  и увеличиваться отталкивание между атомом  $A$  и молекулой  $BC$ .

Это приведет к соответствующему возрастанию потенциальной энергии системы. Затем, при некотором расстоянии между  $A$  и  $BC$  система достигнет критического состояния, при котором силы притяжения и отталкивания

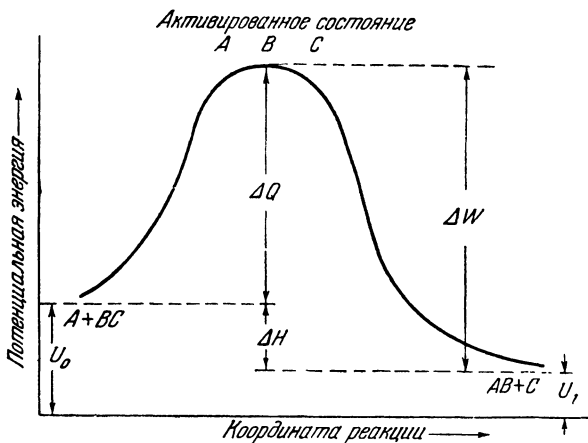


Рис. 16. Изменение потенциальной энергии системы при переходе из состояния  $A+BC$  в состояние  $AB+C$ .

между  $A - B$  и  $B - C$  будут одинаковы. Дальнейшее сближение  $A$  и  $BC$  приведет к притяжению  $A$  и  $B$  и отталкиванию  $C$ . Такой процесс будет сопровождаться уменьшением потенциальной энергии системы до тех пор, пока она не перейдет в новое состояние  $AB+C$  с потенциальной энергией  $U_1$ .

Из рис. 16 видно, что прежде чем система перейдет из первого состояния во второе, т. е. прежде чем произойдет реакция замещения, реагирующие частицы должны приобрести энергию, соответствующую максимуму энергетического барьера. Конфигурация атомов  $A-B-C$  в точке максимума и представляет собой «активированное состояние» или «активированный комплекс». В этом состоянии атомы расположены таким образом, что  $B$  может

быть связан либо с  $A$ , либо с  $C$ . Малейшее смещение атомов в направлении координаты реакции (ось абсцисс) может привести систему либо в конечное, либо вернуть ее в исходное состояние. Разность между энергией начального состояния системы и энергией максимума потенциальной кривой представляет собой энергию активации этого процесса  $\Delta Q$ . Обратный переход системы, как это видно из рис. 16, связан с преодолением потенциального

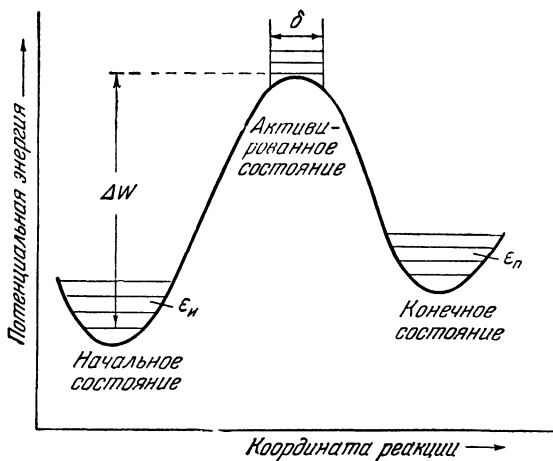


Рис. 17. Энергетические уровни системы в начальном, активированном и конечном состояниях.

барьера  $\Delta W = \Delta Q + \Delta H$ . Здесь  $\Delta H$  — разность в теплосодержании между  $AB + C$ , с одной стороны, и  $A + BC$  — с другой стороны, т. е. теплота реакции при постоянном давлении.

Кинетика такой химической реакции может быть описана и количественно [3]. Пользуясь соотношениями статистики, можно вычислить концентрацию активированных комплексов, их среднюю продолжительность жизни, скорость реакции, которая определяется скоростью перехода активированного комплекса через вершину барьера, константу равновесия и другие необходимые величины. Например, концентрация  $N^*$  активированных комплексов

на вершине барьера может быть записана в виде

$$N^* = Nf, \quad (\text{II}, 8)$$

где  $N$  — общая концентрация молекул в единице объема,  $f$  — функция распределения. Для одномерного случая, когда учитывается только поступательное движение (одна степень свободы), энергия частицы, двигающейся в потенциальном ящике шириной  $\delta$  имеет набор уровней (рис. 17), которые определяются из уравнения

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8\delta^2 m}; \quad (\text{II}, 9)$$

здесь  $m$  — масса частицы,  $n$  — число возможных энергетических уровней,  $h$  — постоянная Планка. Функция распределения  $f$  в этом случае представляется интегралом

$$f = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) dn. \quad (\text{II}, 10)$$

Подставив (II, 9) в (II, 10), получаем для функции распределения следующее выражение:

$$f = \left(\frac{2\pi mkT}{h}\right)^{1/2} \delta; \quad (\text{II}, 11)$$

отсюда

$$N^* = N \left(\frac{2\pi mkT}{h}\right)^{1/2} \delta. \quad (\text{II}, 12)$$

Таким же образом можно вычислить и скорость реакции. Как известно, скорость любой химической реакции определяется концентрацией активированных комплексов в единице объема и частотой перехода их через вершину потенциального барьера. Определим среднюю скорость  $\bar{v}$  перехода активированных комплексов через барьер шириной  $\delta$  следующим образом:

$$\bar{v} = \frac{\delta}{\tau^*}, \quad (\text{II}, 13)$$

где  $\tau^*$  — время перехода активированных комплексов через потенциальный барьер реакции. Тогда скорость такой реакции  $K$  (число частиц, перешедших за единицу

времени через потенциальный барьер реакции) может быть записана в виде:

$$K = \frac{N^*}{\tau^*}. \quad (\text{II, 14})$$

Средняя поступательная скорость  $\bar{v}$  перехода активированных комплексов через потенциальный барьер, когда движение происходит лишь в одном направлении (в направлении прямой реакции) и когда распределение скоростей подчиняется статистике Максвелла, может быть записана следующим образом:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} \exp(-mv^2/2kT) v dv}{\int_0^{\infty} \exp(-mv^2/2kT) dv} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}. \quad (\text{II, 15})$$

Отсюда среднее время прохождения «активированного комплекса» через барьер, являющееся средней продолжительностью жизни «активированного комплекса», равно

$$\tau^* = \frac{\delta}{\bar{v}} = \delta \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{1/2}. \quad (\text{II, 16})$$

А скорость реакции с учетом (II, 12) может быть выражена следующей формулой:

$$K = N^* \frac{\bar{v}}{\delta} = N \frac{kT}{h}. \quad (\text{II, 17})$$

При этом предполагается, что каждый проходящий через барьер «активированный комплекс» распадается и обратных переходов нет. В более общем случае следует учесть еще и обратные переходы, введя коэффициент трансмиссии  $\eta$ .

С другой стороны, скорость реакции может быть выражена термодинамически в виде

$$K = K_0 N_A N_B \dots, \quad (\text{II, 18})$$

где  $K_0$  — удельная скорость этой реакции, а  $N_A, N_B, \dots$  — концентрации реагирующих компонентов. Сопоставляя



(II, 17) с (II, 18), получаем

$$K_0 = \frac{kT}{h} \frac{N}{N_A N_{B\dots}} = \frac{kT}{h} K_C. \quad (\text{II, 19})$$

Здесь  $K_C$  — константа равновесия между реагирующими компонентами и активированными комплексами. Поскольку исходное вещество (реагирующие компоненты) находится в равновесии с активированными комплексами, то константа равновесия может быть выражена также через отношение функции распределения конечного и исходного состояний. В общем случае это может быть записано в следующем виде:

$$K_C = \frac{F^*}{F_A F_{B\dots}} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (\text{II, 20})$$

Здесь  $F^*$ ,  $F_A$  и  $F_B$  представляют собой полные функции распределения (на единицу объема) активированного комплекса и реагирующих компонентов. Значения  $F$  соответствуют сумме  $\sum f_i$  всех состояний (для поступательного движения, колебательного и др.). Экспоненциальный множитель учитывает разность нулевых уровней начального и конечного состояний системы (см. рис. 17). Принимая во внимание (II, 19), можно записать удельную скорость реакции в виде

$$K_0 = \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F_A F_{B\dots}} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (\text{II, 21})$$

Рассмотренные здесь представления о кинетике химических реакций были плодотворно использованы Вертом и Зинером [4, 5], а также Герцрикемом и Дехтяром [6, 7] для дальнейшего развития теории диффузии в твердых телах (металлах и сплавах). Полученные ими результаты излагаются в последующих параграфах.

### § 3. Диффузия в твердых растворах внедрения

Процесс диффузии примесных атомов в твердых растворах внедрения является простейшим и наиболее наглядным примером диффузии в твердых телах. Механизм диффузии здесь сводится к последовательному переходу атомов из одного междоузлия в другое (рис. 186). В случае разбавленных растворов можно считать перескоки атома

из одного междоузлия в другое независимыми друг от друга и рассматривать диффузию как процесс беспорядочного движения частиц.

Прежде чем перейти к выводу формулы для коэффициента диффузии в твердых растворах внедрения, рассмотрим

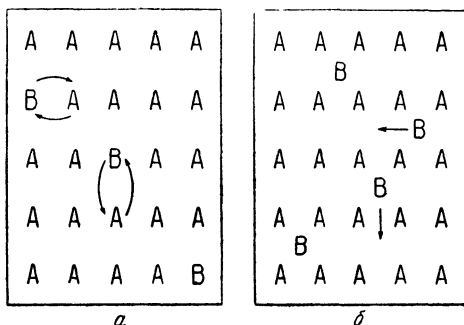


Рис. 18. Диффузия примесных атомов в кристаллах:  
 а — посредством обмена мест с регулярными атомами; б — по междоузлиям.

задачу о диффузии как процессе беспорядочного движения частиц в более общем виде.

Пусть в направлении оси  $x$  существует градиент концентрации диффундирующих частиц. Предположим, что каждый элементарный акт диффузии состоит в последовательных скачках частиц в направлении оси  $x$  на расстояния  $\Delta x$ . При этом скачки (переходы) частиц вперед и назад вдоль оси  $x$  имеют равную вероятность. Обозначим далее среднее время между двумя скачками через  $\tau$ , а через  $N(t, x)$  — число диффундирующих частиц, находящихся к моменту времени  $t$  в плоскости единичной площадки, проходящей через ось  $x$ . Тогда изменение функции  $N(t, x)$  за малый интервал времени  $\delta t$  ( $\delta t \ll \tau$ ) может быть записано в виде \*)

$$N(t + \delta t, x) - N(t, x) = \frac{\delta t}{2\tau} [N(t, x - \Delta x) - 2N(t, x) + N(t, x + \Delta x)]$$

\*) Обоснование этого см. в работах [19, 20].

ИЛИ

$$\begin{aligned} \frac{N(t + \delta t, x) - N(t, x)}{\delta t} = \\ = \frac{1}{2\tau} \{ [N(t, x - \Delta x) - N(t, x)] - [N(t, x + \Delta x) - N(t, x)] \}. \end{aligned} \quad (\text{II, 22})$$

Отсюда, предполагая, что  $N(t, x)$  изменяется на расстоянии  $\Delta x$  медленно, и переходя к пределу, получаем следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{(\Delta x)^2}{2\tau} \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}, \quad (\text{II, 23})$$

которое представляет собой уже приведенное выше (см. Введение) второе уравнение Фика (В, 2) при условии, что

$$D = \frac{(\Delta x)^2}{2\tau}. \quad (\text{II, 24})$$

Эта формула дает выражение для коэффициента диффузии в случае беспорядочного движения частиц в заданном направлении. При переходе к рассматриваемым твердым растворам внедрения следует учесть, что движение частиц здесь несколько упорядочивается определенным геометрическим расположением их в кристалле. Поэтому мы запишем формулу (II, 24) в несколько другом виде:

$$D = \alpha \frac{d^2}{\tau}. \quad (\text{II, 25})$$

Здесь  $d$  — постоянная решетки, а  $\alpha$  — множитель, зависящий от геометрии элементарной ячейки кристалла. В случае диффузии в твердых растворах внедрения этот множитель характеризует расположение соседних междоузлий, куда может перескочить диффундирующая частица. Так, например, для гранцентрированной и объемноцентрированной кубической решетки множитель  $\alpha$  равен  $1/12$  и  $1/24$  соответственно.

В формулу (II, 25) входит неизвестный параметр  $\tau$  — среднее время перехода атомов из одного междоузлия в другое. Поэтому все дальнейшие вычисления коэффициента диффузии в твердых растворах внедрения сводятся именно к определению параметра  $\tau$ . Следуя Эйрингу, Верту и

Зинеру [3—5], мы воспользуемся для этой цели формулами теории абсолютных скоростей реакции. Частоту перехода атомов из одного междоузлия в другое в соответствии с формулой (II, 21) запишем в следующем виде:

$$\frac{1}{\tau} = \omega \frac{kT}{h} \frac{\varphi^*}{\varphi}. \quad (\text{II, 26})$$

Здесь  $\omega$  — вероятность того, что частица, перешедшая через вершину потенциального барьера, не перейдет снова в обратном направлении;  $\varphi$  — функция распределения (сумма состояний) для системы растворенный атом плюс решетка в исходном состоянии, т. е. когда диффундирующий атом находится на дне потенциальной ямы,  $\varphi^*$  — функция распределения системы, когда диффундирующий атом находится в «активированном» состоянии, т. е. на вершине потенциального барьера. Так как в исходном состоянии растворенный атом имеет на одну степень свободы больше, чем в активированном (поскольку движение атома через барьер в направлении координаты диффузии здесь не учитывается), то в формуле (II, 26)  $\varphi^*/\varphi$  представляет собой отношение двух функций распределения с неодинаковым числом степеней свободы. Для того чтобы получить отношение функций распределения с одинаковым числом степеней свободы, можно выразить  $\varphi$  в виде произведения двух функций:

$$\varphi = \varphi_1 \varphi_1^*, \quad (\text{II, 27})$$

из которых  $\varphi_1$  — функция распределения линейного осциллятора, колеблющегося с частотой  $\nu$ . Эта функция описывает колебания атома у его положения равновесия вдоль направления диффузии.  $\varphi_1^*$  — функция распределения для системы с растворенным атомом, колеблющимся в плоскости, перпендикулярной к направлению диффузии с тем же числом степеней свободы, что и система с активированным атомом. При температурах диффузии, когда  $h\nu/kT < 1$ ,

$$\varphi_1 = \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} \approx \frac{kT}{h\nu}. \quad (\text{II, 28})$$

С другой стороны,  $\varphi^*/\varphi$  как отношение двух функций распределения с одинаковым числом степеней свободы равно  $\exp(-\Delta G/kT)$ , где  $\Delta G$  — изменение свободной энергии системы.

Поэтому

$$\frac{\varphi^*}{\varphi} = \frac{\varphi^*}{\varphi_1 \varphi_1^*} = \frac{h\nu}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (\text{II, 29})$$

а

$$\frac{1}{\tau} = h\nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right). \quad (\text{II, 30})$$

Изменение свободной энергии  $\Delta G$  можно приравнять изотермической работе, производимой при перемещении атома из равновесного положения в «активированное» (на вершину потенциального барьера).

Поскольку изотермическая работа перевода атома на вершину потенциального барьера производится при постоянном давлении, то, воспользовавшись термодинамическим соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s, \quad (\text{II, 31})$$

получаем

$$\frac{1}{\tau} = h\nu \exp\left(\frac{\Delta s}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right). \quad (\text{II, 32})$$

Подставив это значение для  $1/\tau$  в формулу (II, 25), получаем следующее выражение для коэффициента диффузии  $D$ :

$$D = ah\nu d^2 \exp\left(\frac{\Delta s}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right). \quad (\text{II, 33})$$

Здесь  $\Delta s$  — энтропия активации, а  $\Delta H$  — энтальпия (теплота) активации, равная энергии активации  $Q$  в формуле (B, 3) или величине  $\Delta W$  в формуле (II, 56).  $D_0$  определяется следующим соотношением (см. также (II, 56)):

$$D_0 = ah\nu d^2 \exp\left(\frac{\Delta s}{k}\right). \quad (\text{II, 34})$$

Учитывая (II, 34), запишем (II, 33) следующим образом:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right). \quad (\text{II, 33a})$$

Если выразить энергию активации в расчете на грамм-моль вещества, то формулы (II, 33) и (II, 34) примут вид

$$D = ah\nu d^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (\text{II, 33б})$$

$$D_0 = ah\nu d^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right). \quad (\text{II, 34a})$$

Входящая в формулу (II,33б) величина  $\nu$  может рассматриваться как частота колебаний диффундирующего атома в междоузлии кристаллической решетки. Параметр  $\Delta S$  представляет собой изменение энтропии грамм-моля диффундирующих атомов вследствие процесса диффузии—перехода атомов в активированное состояние.

Для оценки величины  $\nu$  Верт и Зинер [4] предположили, что при переходе растворенного атома из одного междоузлия в соседнее потенциальная энергия атома  $U(x)$  изменяется по гармоническому закону:

$$U(x) = \frac{1}{2} \Delta H \left( 1 - \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \right); \quad (\text{II},35)$$

здесь  $x$  — координата пути,  $\lambda$  — расстояние между двумя междоузлиями,  $\Delta H$  — высота потенциального барьера между двумя междоузлиями, равная теплоте активации. Частота колебаний  $\nu$  в этом случае будет

$$\nu = \left( \frac{\Delta H}{2m\lambda^2} \right)^{1/2}, \quad (\text{II},36)$$

где  $m$  — масса растворенного атома. Подставив (II, 36) в (II, 34), получаем ( $\Delta S$  относится к одному грамм-молю)

$$D_0 = ah \left( \frac{\Delta H}{2m\lambda^2} \right)^{1/2} d^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right). \quad (\text{II},37)$$

Энтропийный множитель  $\exp(\Delta S/R)$  можно оценить косвенным образом, исходя из следующих соображений: если вся работа переходит в упругую энергию решетки, то

$$\Delta G = \frac{1}{2} \mu l^2 V_a, \quad (\text{II},38)$$

где  $\mu$  — модуль сдвига,  $l$  — деформация сдвига,  $V_a$  — объем, в котором локализованы деформации. Если исключить релаксационные процессы, имеющие, например, место на границе зерен, то в первом приближении  $\mu$  будет линейной функцией от температуры:

$$\mu = \mu_0 + T \frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad (\text{II},39)$$

$\mu_0$  — модуль сдвига при абсолютном нуле температуры. Отсюда, пренебрегая возможными небольшими

изменениями  $l$  и  $V_a$  с температурой и учитывая, что

$$\Delta S = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T}, \quad (\text{II}, 40)$$

получаем

$$\Delta S = - \Delta H \left[ \frac{d \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)}{dT} \right]. \quad (\text{II}, 41)$$

Так как  $\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0$ , то  $\Delta S$  положительна, и множитель  $\exp(\Delta S/R)$  всегда больше единицы. Вычисленные по формуле (II, 37) с учетом (II, 41) значения  $D_0$  находятся в удовлетворительном согласии с опытом для ряда твердых растворов внедрения [8]. Что же касается значения энергии (теплоты) активации  $\Delta H$ , то, как уже указывалось ранее, прямых или удовлетворительных косвенных путей для ее вычисления пока не существует.

#### § 4. Самодиффузия в металлах и других элементарных кристаллах

Механизм самодиффузии в металлах и других элементарных кристаллах носит более сложный характер, чем диффузия в твердых растворах внедрения. Здесь существуют различные возможности для перемещения атомов по кристаллу: 1) прямой обмен атомов местами, 2) «кольцевой механизм» — согласованное перемещение (поворот) группы атомов, расположенных по кольцу, 3) перемещение атомов по междоузлиям, 4) перемещение атомов по вакансиям (рис. 19, 20, 21). Вопрос о том, какой из этих механизмов в действительности осуществляется, требует в каждом отдельном случае дополнительного исследования. Однако, как уже указывалось выше, наиболее часто, по крайней мере для кристаллов с плотной упаковкой, осуществляется вакантный механизм диффузии, который нами и рассматривается ниже.

Диффузия по вакансиям (рис. 19) может быть описана формулой (II, 22) при условии, что перескоки атомов носят беспорядочный по направлению характер и независимы друг от друга. Множитель  $\alpha$  формулы (II, 25) в случае самодиффузии по вакансиям равен  $1/2$  для гранецентрированной кубической решетки и  $1/8$  для объемноцентрированной. Для определения параметра  $\tau$  можно также воспользо-

ваться формулой (II, 32), которую мы здесь запишем с другими обозначениями:

$$\frac{1}{\tau} = \rho \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{RT}\right). \quad (\text{II}, 42)$$

Здесь  $\Delta G_2$  — изменение свободной энергии, равное изотермической работе перемещения атома из равновесного

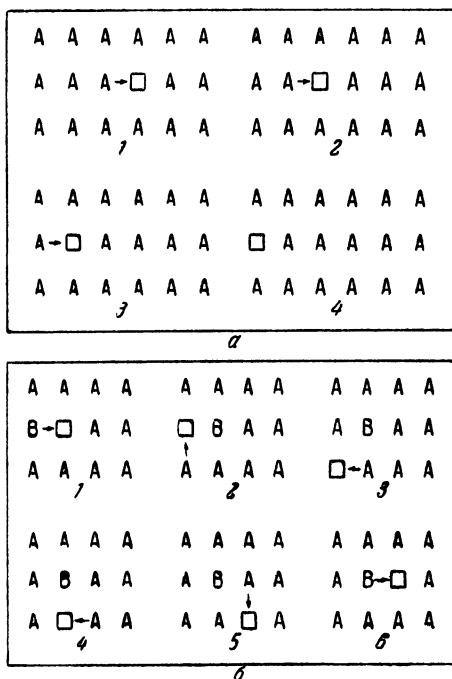


Рис. 19. Диффузия по вакансиям.  
 а — самодиффузия; б — диффузия примесных атомов.

в активированное положение,  $\nu$  — частота колебания атома в равновесном положении, равная дебаевской частоте колебаний атомов в узлах кристаллической решетки,  $\rho$  — число эквивалентных путей диффузии, равное  $12\omega$  для гранецентрированной кубической решетки и  $8\omega$  для объемноцентрированной,  $\omega$  — вероятность того что



ближайшие узлы вакантны. Последнее может быть записано в виде

$$\omega = \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{RT}\right). \quad (\text{II},43)$$

Здесь  $\Delta G_1$  — изменение свободной энергии при образовании вакансии (при постоянной температуре и давлении). Подставив (II, 43) в (II, 42), а затем подставив значение

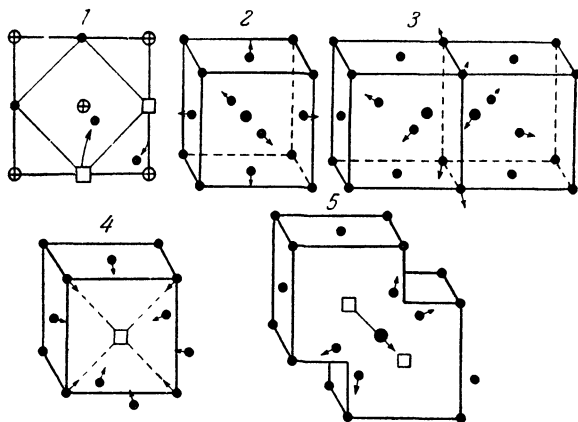


Рис. 20. Возможные механизмы обмена мест (1—5) по Хантингтону и Зайту [9].

$1/\tau$  в формулу (II, 25), получаем следующее соотношение для коэффициента самодиффузии

$$D = d^2\nu \exp\left(-\frac{\Delta G_1 + \Delta G_2}{RT}\right). \quad (\text{II},44)$$

Воспользовавшись термодинамическим соотношением (II,31):

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1, \quad \Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2, \quad (\text{II},45)$$

можно формулу (II, 44) записать в следующем виде:

$$D = d^2\nu \exp\left(\frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT}\right). \quad (\text{II},46)$$

Отсюда

$$D_0 = d^2\nu \exp\left(\frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{R}\right), \quad (\text{II},47)$$

а  $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H$  и  $\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S$  — соответствуют энергии и энтропии активации при диффузии. Полагая, что изотермическая работа перемещения атома в акти-

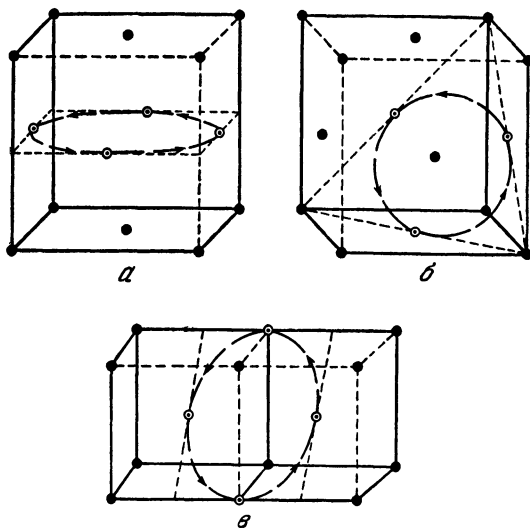


Рис. 21. Кольцевой механизм диффузии по Зинеру [9]:

*а* — в кубической гранецентрированной решетке (при участии четырех атомов); *б* — в кубической гранецентрированной решетке (при участии трех атомов); *в* — в объемноцентрированной решетке (при участии четырех атомов).

вированное положение равна упругой энергии решетки, можно воспользоваться следующим соотношением для энтропии:

$$-\frac{\partial \Delta G_2}{\partial T} = \Delta S_2 > 0.$$

С другой стороны, поскольку  $\Delta S_1$  также положительна, то  $\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S > 0$ .

Таким образом, мы приходим к выводу, что энтропия активации при диффузии всегда является положительной величиной.

Для оценки значения  $\Delta S$  Зинер [4] воспользовался следующим соотношением, которое мы приведем без

вывода:

$$\Delta S = \frac{L\beta\Delta H}{T_{\text{пл}}}. \quad (\text{II}, 48)$$

Здесь  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления в градусах Кельвина,  $L$  — множитель, учитывающий долю энергии активации, переходящую в упругую энергию решетки,  $\beta$  — константа, пропорциональная температурной зависимости модуля сдвига  $\mu$ :

$$\beta = - \frac{d\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)}{d\left(\frac{T}{T_{\text{пл}}}\right)}. \quad (\text{II}, 49)$$

Множитель  $L$  для различных металлов с одинаковой структурой является почти постоянной величиной; оценка его по экспериментальным данным для металлов с гранецентрированной кубической решеткой дала значение  $L = 0,55$ . По более точным данным  $L = 0,45$  [8].

Анализ кинетики самодиффузии в металлах был произведен также С. Д. Герцрикеном и И. Я. Дехтяром [6], связавшими самодиффузию в металлах с ангармоничностью колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. Действительно, для того чтобы произошел элементарный акт диффузии, должен произойти обмен местами между соседней вакансией и атомом. Вероятность такого процесса равна произведению двух вероятностей: 1)  $\omega_1$  — вероятности отклонения атома от положения равновесия на расстояние  $x$ , достаточное для того, чтобы мог произойти отрыв атома от первоначального положения равновесия, т. е. переход в активированное состояние и 2)  $\omega_2$  — вероятности того, что вакансия окажется ближайшим соседом к такому активированному атому. Для вычисления  $\omega_1$  необходимо задать распределением среднеквадратичных смещений атомов в заданном (произвольном) направлении диффузии. Полагая, что распределение смещений в каждом направлении подчиняется закону Гаусса, можно записать, что

$$\omega_1 = (2\pi u)^{-1/2} \int_{r_{\text{min}}}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2u}\right) dx. \quad (\text{II}, 50)$$

Здесь  $u = (\overline{\Delta x^2})$  — среднеквадратичное смещение в данном

направлении. С другой стороны,

$$\omega_2 = \exp\left(-\frac{\Delta U_v}{kT}\right), \quad (\text{II},51)$$

где  $\Delta U_v$  — энергия образования вакансии. Отсюда относительное число атомов, способных обмениваться местами с вакансиями, будет равно

$$\omega = \omega_1 \omega_2 = (2\pi u)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\Delta U_v}{kT}\right) \int_{r_{\min}}^{\infty} e^{-x^2/2u} dx. \quad (\text{II},52)$$

В качестве минимального смещения  $r_{\min}$ , необходимого для осуществления диффузии, принимается 0,1 атомного радиуса  $r$ . Отсюда

$$\begin{aligned} \omega &= (2\pi u)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\Delta U_v}{kT}\right) \int_{0,1r}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2u}\right) dx = \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta U_v}{kT}\right) \frac{1}{2} (1 - \operatorname{erf} y), \quad (\text{II},53) \end{aligned}$$

где

$$y = \frac{0,1r}{\sqrt{2u}}. \quad (\text{II},54)$$

Среднеквадратичное смещение атома из положения равновесия в [6] вычисляется по следующей формуле, связывающей эту величину с функцией Дебая  $\Theta(x)$ :

$$2\pi^2 u = \frac{3h^2}{2mk\vartheta} \left( \frac{\Theta(x)}{x} + \frac{1}{4} \right). \quad (\text{II},55)$$

Здесь  $m$  — масса атома,  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\vartheta$  — характеристическая температура, а  $\Theta(x)$  — табулированная функция Дебая.

Для вычисления коэффициента диффузии Герцрикен и Дехтяр [6] воспользовались формулой (II, 25), введя вместо коэффициента  $\alpha$  — множитель  $\omega$  — относительное число атомов, способных обмениваться местами с вакансиями. Параметр  $\tau$  в формуле (II,25) определялся при этом из соотношений теории абсолютных скоростей реакции в предположении  $1/\tau$  равным произведению  $\bar{v}F_s$ , где  $\bar{v}$  — средняя

скорость перехода активированного атома через потенциальный барьер в решетке, а  $F_s$  — сумма состояний этого атома для двух колебательных степеней свободы, перпендикулярных координате диффузии и одной поступательной степени свободы в направлении координаты диффузии. Подстановка значений  $\omega$  и  $\tau$  в формулу (II, 25) приводит к следующему выражению для коэффициента диффузии:

$$D = \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{kT}{h\nu}\right) \frac{d^2}{2} (1 - \operatorname{erf} y) \exp\left(-\frac{\Delta W_a}{kT}\right). \quad (\text{II}, 56)$$

Здесь  $\Delta W_a = \Delta W_s + \Delta U_v$  — сумма энергии активации для перехода активированного атома через потенциальный барьер ( $\Delta W_s$ ) и энергии образования вакансии ( $\Delta U_v$ ), а  $\nu$ , как и в формуле (II, 44), — дебаевская частота колебаний атомов в узлах кристаллической решетки, равная  $k\Theta/h$ .

В дальнейшем формула (II, 56) была дополнена И. Я. Дехтяром [7] множителем  $\exp(\gamma/k)$ , учитывающим зависимость энергии активации от температуры (см. формулу (II, 6)). При этом предэкспоненциальный множитель в формуле (II, 56) принимает следующий вид:

$$D_0 = \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \frac{d^2}{2} (1 - \operatorname{erf} y) \exp\left(\frac{3\alpha\chi^{-1}\nu_a}{2k}\right). \quad (\text{II}, 57)$$

В этой формуле находит свое выражение связь между параметром диффузии  $D_0$  и упругими характеристиками вещества. Как указывается в работе [7], вычисленные по формуле (II, 57) значения  $D_0$  во многих случаях находятся в удовлетворительном согласии с опытом.

Формулы для коэффициента самодиффузии Зинера (II, 33) и Герцригена — Дехтяра (II, 56) выведены в предположении вакантного механизма самодиффузии. Однако ряд экспериментальных данных по самодиффузии [9] можно удовлетворительным образом объяснить, приняв, что самодиффузия осуществляется кольцевым механизмом — согласованным поворотом на некоторый угол группы атомов, расположенных по кольцу (рис. 24). При этом скорость, с которой атом производит скачок в заданном направлении, будет равна  $n\Gamma'$ , где  $n$  — число различных колец, влияющих на этот скачок, а  $\Gamma'$  — скорость, с которой каждое кольцо делает поворот на  $\pi/2$  в заданном направлении. В гранецентрированной кубической решетке

$n = 2$ , в объемноцентрированной  $n = 6$ . Коэффициент самодиффузии при кольцевом механизме может быть выражен следующей формулой [8]:

$$D = \gamma v d^2 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (\text{II}, 58)$$

$\gamma$  — множитель, больший единицы, зависящий от числа атомов в кольце и от типа решетки;  $\Delta G$  — изменение свободной энергии при активации атома, которое можно записать следующим образом:

$$\Delta G = \frac{aM\mu}{\rho}, \quad (\text{II}, 59)$$

где  $M$  — масса атома,  $\rho$  — плотность,  $\mu$  — модуль сдвига, а  $a$  — численный коэффициент порядка единицы.

### § 5. Диффузия в твердых растворах замещения

Механизм диффузии растворенных атомов в твердых растворах замещения аналогичен механизму самодиффузии в элементарных кристаллах. Растворенные атомы могут перемещаться по кристаллу путем перескоков в вакантные узлы решетки, по междоузлиям, путем прямого обмена местами с регулярными атомами решетки \*) или же кольцевым механизмом (рис. 21). В том случае, когда вблизи растворенного атома легче образуется вакансия, чем в других местах кристалла, диффузия может осуществляться путем перемещения комплексов, состоящих из диффундирующих атомов и вакансий. Как и в случае самодиффузии, наиболее часто здесь, вероятно, осуществляется механизм диффузии по вакансиям. Поэтому для описания процесса диффузии здесь также может быть использована формула (II, 46), в которой  $\Delta H_2$  и  $\Delta S_2$  будут соответствовать энергии активации и изменению энтропии активации при переходе растворенного атома через потенциальный барьер. Следует при этом учесть, что процессу гетеродиффузии будет сопутствовать и процесс самодиффузии. Однако вакансии значительно быстрее (из-за меньшей связи) обмениваются местами с чужеродными атомами,

---

\*) Непосредственный обмен мест между двумя соседними атомами является наиболее энергетически невыгодным; вероятность его чрезвычайно мала.

чем с атомами растворителя. Поэтому процесс гетеродиффузии всегда будет преобладать над самодиффузией.

Формула (II, 46) выведена в предположении, что последовательные перемещения диффундирующих атомов независимы друг от друга. Однако в случае гетеродиффузии это условие не соблюдается. Анализ показывает, что для гетеродиффузии следует (II, 46) умножить на коэффициент, равный по порядку величины координационному числу [8].

### § 6. Влияние примесей (третьей компоненты) на скорость диффузии в металлах и сплавах

Теория диффузии в том виде, как она была нами изложена выше, рассматривает процесс перемещения диффундирующих частиц в однородных и неискаженных кристаллах. Между тем представляет также интерес рассмотрение задачи о диффузионном перемещении частиц в кристаллах, содержащих примеси или специально созданные дефекты. Наличие таких примесей, с одной стороны, приводит к возникновению искажений в кристаллической решетке растворителя, а с другой стороны, накладывает дополнительные связи на диффундирующие частицы. Как первое, так и второе зачастую может существенно сказаться на скорости диффузии в исследуемом веществе.

С. Д. Герцрикен и И. Я. Дехтяр [6] исследовали влияние примесей (третьей компоненты) на процесс диффузии ряда элементов в металлах и сплавах. При этом ими была получена линейная зависимость между изменением энергии активации, а также энтропии активации, с одной стороны, и валентностью и концентрацией третьей компоненты, с другой стороны. Такая зависимость вытекает из предположения о наличии функциональной связи между энергией активации диффузии  $Q$  и энергией связи кристалла  $U$ . Мы воспроизведем здесь сделанный С. Д. Герцрикеном и И. Я. Дехтяром [6] вывод соотношения между изменением энергии активации и валентностью, а также концентрацией примеси при диффузии в металлах и сплавах.

Энергия связи кристалла в общем случае содержит ряд членов, определяющих кулоновское и обменное взаимодействие между ионами. В качестве слагающей в энергию связи кристалла входит также энергия электронного

газа. Поэтому функциональная зависимость между диффузионной энергией активации и энергией связи кристалла в самом общем случае может быть записана в виде

$$Q = \Phi(E_F, E_1, \dots, E_i), \quad (\text{II}, 60)$$

где  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_1, \dots, E_i$  — другие члены энергии связи кристалла. Пусть  $A, B, C$  — компоненты рассматриваемой системы, причем  $A$  — основной элемент (растворитель),  $B$  — диффундирующий элемент, а  $C$  — примесь. Обозначим через  $n_A, n_B, n_C$  — валентность (число электронов на атом), через  $N_A, N_B, N_C$  — концентрацию соответствующих элементов, и через  $n$  — общую электронную концентрацию (число электронов на атом) в сплаве. Предполагается, что введение компоненты  $C$  в ничтожно малых количествах незначительно изменяет постоянную решетки растворителя, и этим пренебрегают. Изменение энергии активации в зависимости от валентности третьего элемента (компоненты  $C$ ) может быть найдено дифференцированием (II, 60) по  $n$

$$\Delta Q = \frac{\partial \Phi}{\partial E_F} \frac{dE_F}{dn} \Delta n + \dots + \frac{\partial \Phi}{\partial E_i} \frac{dE_i}{dn} \Delta n. \quad (\text{II}, 61)$$

Явный вид зависимости от концентрации электронов каждого из членов правой части формулы (II, 61) неизвестен. Поэтому авторы [6] ограничиваются лишь учетом этой зависимости для энергии Ферми.

Энергия Ферми  $E_F$  связана с концентрацией электронов  $n$  следующим соотношением:

$$E_F = \frac{h^2}{8md^2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n^{2/3}. \quad (\text{II}, 62)$$

Здесь  $d$  — постоянная решетки,  $m$  — масса электронов. В случае двухкомпонентной системы общая концентрация электронов  $n_{AB}$  имеет следующее значение:

$$n_{AB} = N_A n_A + N_B n_B. \quad (\text{II}, 63)$$

Для трехкомпонентной системы:

$$n_{ABC} = N'_A n_A + N_B n_B + N_C n_C, \quad (\text{II}, 64)$$

где  $N'_A = N_A - N_C$  — концентрация основного вещества



с учетом, что часть атомов  $A$  заменена атомами  $C$ . Изменение концентрации электронов  $\Delta n$  равно

$$\Delta n = n_{ABC} - n_{AB} = N_C (n_A - n_C), \quad (\text{II}, 65)$$

отсюда

$$\Delta Q = \frac{\partial \Phi}{\partial E_F} \frac{2}{3} \frac{\hbar^2}{8m\alpha^2} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n^{-1/3} [N_C (n_C - n_A)] + \\ + \frac{\partial \Phi}{\partial E_i} \frac{dE_i}{dn} [N_C (n_C - n_A)]. \quad (\text{II}, 66)$$

Здесь  $n$  — электронная концентрация тройной системы ( $n_{ABC}$ ). Однако поскольку концентрация компоненты  $C$  незначительна, то для  $n$  может быть принято значение  $n_{AB}$ . Производная  $\frac{\partial \Phi}{\partial E_F}$  и другие, входящие в эту формулу производные, являются постоянными величинами. Таким образом, изменение энергии активации  $\Delta Q$  прямо пропорционально концентрации  $N_C$  и разности валентности  $n_C - n_A$ . Поскольку производные  $\frac{\partial \Phi}{\partial E_i}$ , входящие в формулу (II, 66), могут, вообще говоря, иметь разные знаки, то вопрос о знаке  $\Delta Q$  требует обычно дополнительного исследования. Что же касается абсолютного значения  $\Delta Q$ , то оно тем больше, чем больше валентность  $n_C$  по сравнению с  $n_A$ .

Полученная зависимость (II, 66) находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами [6]. На опыте со сплавами авторы [6] наблюдали также линейную зависимость между изменением энтропии активации и концентрацией, а также изменением энтропии активации и валентностью третьей компоненты \*).

## § 7. Термодинамическое описание диффузии в многокомпонентных системах

Изложенная в предыдущих параграфах феноменологическая теория диффузии основана на рассмотрении кинетики элементарных процессов, связанных с миграцией атомов в кристаллической решетке твердого тела. Однако

\*) Влияние примесей на диффузию в металлах и сплавах подробно рассмотрено в недавно вышедшей книге С. Д. Герцрикена и И. Я. Дехтяра «Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе», Физматгиз, 1960 г.

для описания диффузии, в особенности в сложных (многокомпонентных) системах, зачастую удобно пользоваться термодинамическим описанием процесса, не затрагивая кинетики элементарных актов перехода диффундирующей частицы из одного положения равновесия в другое.

Рассмотрим термодинамические условия диффузии в самом общем виде. Направленный диффузионный перенос частиц в какой-либо системе, как это следует из первого закона Фика (см. Введение), имеет место в том случае, если в этой системе существует градиент концентрации этих частиц, что, однако, является условием необходимым, но не достаточным. Можно представить себе такие случаи, когда диффузионный поток будет равен нулю, несмотря на то, что  $\text{grad } N \neq 0$  (например, диффузия при наличии градиента температуры, направленного противоположно градиенту концентрации). Более того, диффузионный поток может быть даже направлен в сторону возрастания концентрации (так называемая «восходящая диффузия» [10]). Более общим термодинамическим условием диффузии является наличие в рассматриваемой системе градиента химического потенциала.

Обозначим через  $\mu_1$  и  $\mu_2$  химические потенциалы системы в каких-либо двух точках 1 и 2. Пусть  $\mu_1 > \mu_2$ . Тогда убыль свободной энергии системы при диффузионном переносе одного грамм-атома вещества из точки 1 в точку 2 может быть записана в виде ряда

$$\Delta G = \mu_1 - \mu_2 = \frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x + \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} \frac{(\delta x)^2}{2!} + \dots \quad (\text{II},67)$$

Ограничившись первым членом разложения, можно ввести некую «эффективную диффузионную силу»  $F_{\text{эфф}}$ , действующую на грамм-атом:

$$F_{\text{эфф}} = - \frac{\partial \mu}{\partial x} . \quad (\text{II},68)$$

В расчете на один атом  $i$ -го сорта (для многокомпонентной системы) «эффективная диффузионная сила»  $f_i$  может быть выражена в виде

$$f_i = - \frac{1}{N^{\circ} A} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} , \quad (\text{II},69)$$

где  $\mathcal{N}_A$  — число Авогадро,  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -й компоненты.

Химический потенциал системы в общем случае является функцией температуры, давления, а также внешних параметров (электрическое поле, механические напряжения и др.). Для идеальных растворов

$$\mu_i = G_0(T, p) + kT \ln N_i, \quad (\text{II}, 70)$$

где  $N_i$  — молярная доля  $i$ -й компоненты в рассматриваемом растворе, а  $G_0(T, p)$  — свободная энергия чистого вещества (растворителя) в расчете на 1 моль. Для изотермического и изобарического случая, который обычно имеет место при диффузии

$$G_0(T, p) = \text{const} = \mu_{0i}, \quad (\text{II}, 71)$$

поэтому

$$\mu_i = \mu_{0i} + kT \ln a_i. \quad (\text{II}, 72)$$

При значительных концентрациях, когда раствор нельзя считать идеальным, следует концентрацию  $N_i$  заменить активностью  $a_i$ , и тогда

$$\mu_i = \mu_{0i} + kT \ln a_i. \quad (\text{II}, 73)$$

Приведенные здесь соотношения могут быть использованы для вывода первого закона Фика в обобщенном виде. Приведем вывод в форме, предложенной Зайтом [9] для случая, когда диффузия обусловлена перемещением атомов одного сорта.

Обозначим через  $u_i$  среднюю скорость атома (подвижность) под действием силы  $f_i = 1$ . Тогда средняя скорость диффундирующего атома  $v_i$  под действием «эффективной диффузионной силы»  $f_i = -\frac{1}{\mathcal{N}_A} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$  будет равна

$$v_i = -\frac{u_i}{\mathcal{N}_A} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}. \quad (\text{II}, 74)$$

Если концентрация атомов  $i$ -й компоненты равна  $N_i$ , то поток частиц запишется в виде

$$j_i = N_i \frac{u_i}{\mathcal{N}_A} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad (\text{II}, 75)$$

или при подстановке (II, 74)

$$j_i = N_i \frac{u_i}{\mathcal{N}_A} RT \frac{\partial}{\partial x} \ln a_i. \quad (\text{II, 76})$$

Введя коэффициент активности  $\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}$ , получим

$$\begin{aligned} j_i &= N_i \frac{u_i}{\mathcal{N}_A} RT \frac{\partial}{\partial x} (\ln \gamma_i + \ln N_i) = \\ &= N_i \frac{u_i}{\mathcal{N}_A} RT \frac{dN_i}{dx} \frac{\partial}{\partial N_i} (\ln \gamma_i + \ln N_i) = \\ &= u_i kT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right) \frac{\partial N_i}{\partial x}. \quad (\text{II, 77}) \end{aligned}$$

Сопоставляя это уравнение с первым уравнением Фика (B, 1), находим

$$D_i = u_i kT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right). \quad (\text{II, 78})$$

Выражение, стоящее в скобках, можно назвать термодинамическим множителем коэффициента диффузии. В случае идеальных растворов  $\gamma_i = 1$  и термодинамический множитель равен 1. При этом  $D = u_i kT = D_i^*$  представляет собой коэффициент самодиффузии  $i$ -й компоненты в многокомпонентной системе. В более общем случае

$$D_i = D_i^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln N_i} \right), \quad (\text{II, 79})$$

где  $D_i$  — коэффициент гетеродиффузии  $i$ -й компоненты в многокомпонентной системе, или химический коэффициент диффузии\*). Только в случае идеального раствора оба коэффициента (самодиффузии и гетеродиффузии) идентичны.

Особенностью диффузии в многокомпонентных системах является наличие парциальных коэффициентов диффузии, характерных для каждой компоненты системы. При этом для коэффициента диффузии каждой компоненты справедливо уравнение (II, 79). Так, в случае двухкомпонентной системы можно для коэффициентов диффузии

\*) Химическим коэффициентом диффузии принято называть коэффициент самодиффузии в неоднородной системе (при наличии градиента концентрации диффундирующих частиц).

написать следующие выражения:

$$\begin{aligned} D_1 &= D_1^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln N_1} \right), \\ D_2 &= D_2^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_2}{d \ln N_2} \right). \end{aligned} \quad (\text{II, 79a})$$

Однако поскольку, согласно соотношению Гиббса—Дюгема, в такой системе термодинамические множители равны (см. [9]):

$$\frac{d \ln \gamma_1}{d \ln N_1} = \frac{d \ln \gamma_2}{d \ln N_2}, \quad (\text{II, 80})$$

то различие в коэффициентах гетеродиффузии может обуславливаться лишь различием в коэффициентах самодиффузии  $D_1^*$  и  $D_2^*$ . Это заключение справедливо и для более общего случая диффузии в многокомпонентных системах.

### § 8. Эффект Киркендолла

Различие в парциальных коэффициентах диффузии приводит к возникновению результирующего потока вещества и перемещению границы раздела при взаимодиффузии двух металлов или сплавов. Такое перемещение границы раздела впервые наблюдалось Киркендоллом и Смигелскасом в опытах по исследованию взаимодиффузии меди и латуни [11]. Опыты были поставлены следующим образом: к боковым поверхностям прямоугольного бруска  $\alpha$ -латуни (30% Zn и 70% Cu) прикреплялся ряд молибденовых проволочек, концы которых оканчивались на торцовых гранях этого бруска. Затем боковые поверхности бруска, где проходили проволочки, покрывались слоем меди, после чего брусок подвергался диффузионному отжигу. Исследование этих образцов, показало, что диффузионный отжиг приводил к сближению рядов проволочек (рис. 22) на расстояние, пропорциональное корню квадратному из продолжительности диффузионного отжига. Сближение проволочек («меток») значительно превышало то значение, которое могло бы иметь место, если бы вследствие диффузии в  $\alpha$ -латуни происходило простое замещение атомов меди атомами цинка. Поэтому смещение проволочек («меток») в опытах Киркендолла и Смигелскаса

могло быть объяснено лишь тем, что вследствие различия коэффициентов диффузии меди и цинка в  $\alpha$ -латуни на границе раздела возникают различные по величине встречные потоки атомов цинка ( $\Delta_{Zn}^j$ ) и атомов меди ( $\Delta_{Cu}^j$ ), причем  $\Delta_{Zn}^j > \Delta_{Cu}^j$ . Это обстоятельство приводит к тому, что диффузионная область, включающая границу раздела, изменяется в объеме: со стороны, прилегающей к меди, происходит достройка новых атомных плоскостей, в то время

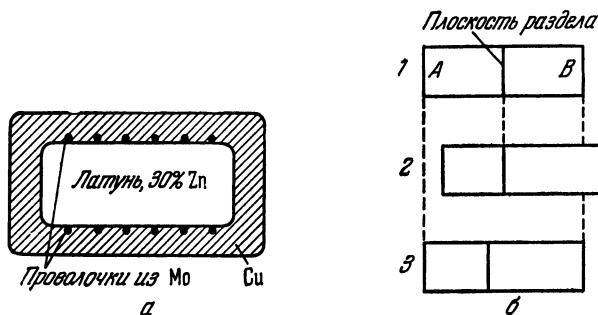


Рис. 22. Эффект Киркендолла.

а — расположение маркировочных проволочек; б — возможные положения плоскости раздела.

как граничная плоскость со стороны латуни перемещается в глубь латуни, устраняя возможность образования дефектной структуры в этой области. Следует при этом подчеркнуть, что здесь происходит перемещение именно плоскости раздела со всеми находящимися в ней посторонними частицами. Поэтому проволочки также перемещаются вместе с граничной плоскостью, играя роль инертных меток.

Перемещение граничной плоскости раздела в эффекте Киркендолла было наглядно продемонстрировано также опытами Да Сильва и Мела [12], введших в плоскость раздела меди и латуни треугольник из тонкой металлической фольги. В процессе отжига взаимодиффузия между медью и латунию проходила в основном только вблизи вершины треугольника, в то время как в широкой части фольги диффузия полностью затормаживалась. В результате после диффузионного отжига замечался изгиб острого конца фольги в сторону латуни относительно первоначаль-

ной плоскости раздела, фиксированной широкой частью треугольника (рис. 23).

Эффект Киркендолла наблюдался на целом ряде сплавов (см. [9]). При этом во всех случаях перемещение меток происходило в направлении вещества с более низкой температурой плавления. Основным условием возникновения

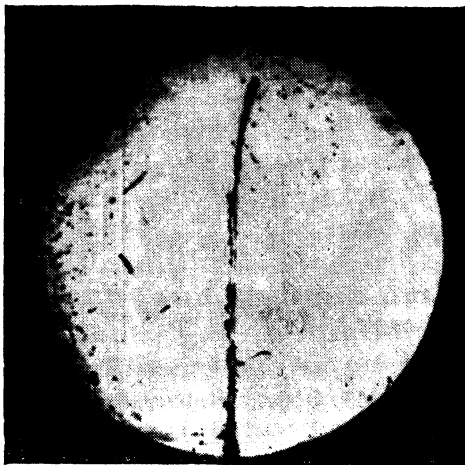


Рис. 23. Эффект Киркендолла в опытах Да Сильва и Мела. (Изгиб фольги.) [9].

эффекта Киркендолла является различие парциальных коэффициентов диффузии отдельных компонент в многокомпонентной системе.

При атомистическом описании диффузии возникновения эффекта Киркендолла можно ожидать только в том случае, когда диффузия происходит посредством вакантного или междоузельного механизма, или же посредством диффузии по границам зерен. В случае обменного или кольцевого механизма диффузии двух компонент не может возникнуть результирующий поток одной из компонент, а следовательно, не может иметь места перемещение граничной плоскости раздела.

В случае вакантного механизма диффузии, как это имеет место в системе медь — латунь, вакансии легче

обмениваются местами с атомами цинка, чем с атомами меди. Это и приводит к тому, что поток атомов цинка в сторону меди превышает поток атомов меди в сторону латуни. С другой стороны, поскольку с процессом перемещения атомов по вакансиям связан процесс перемещения вакансий в обратном направлении, то в результате возникает поток вакансий от меди к латуни, компенсирующий поток атомов из латуни в медь.

Количественное описание эффекта Киркендолла было дано Даркеном [13], использовавшим для этой цели представления о парциальных коэффициентах диффузии в многокомпонентных системах и термодинамические соотношения, приведенные в предыдущем параграфе.

Рассмотрим бинарную систему  $AB$  с парциальными коэффициентами диффузии  $D_A$  и  $D_B$  и соответствующими значениями концентрации компонент в плоскости раздела  $N_A$  и  $N_B$ . Пусть плоскость раздела перемещается вследствие эффекта Киркендолла со скоростью  $v$ . В этом случае можно записать следующие два дифференциальных уравнения для потоков компонент через границу раздела:

$$\Delta N_A = -D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} + vN_A, \quad (\text{II},81)$$

$$\Delta N_B = -D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} + vN_B. \quad (\text{II},82)$$

Если при этом соблюдаются также и условия второго закона Фика, то

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} - vN_A \right), \quad (\text{II},83)$$

$$\frac{\partial N_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} - vN_B \right). \quad (\text{II},84)$$

Поскольку в каждой точке этой системы соблюдается условие  $N_A + N_B = N$ , то, сложив уравнения (II,83) и (II,84), получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} (N_A + N_B) = 0 = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} - vN \right), \quad (\text{II},85)$$

или после интегрирования

$$D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} - Nv = B. \quad (\text{II},86)$$



Постоянную интегрирования  $B$  можно определить из условия: при  $x = \pm \infty$

$$\frac{\partial N_A}{\partial x} = \frac{\partial N_B}{\partial x} = 0 \quad \text{и} \quad v = 0.$$

Отсюда  $B = 0$  или

$$v = \frac{1}{N} \left( D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} \right). \quad (\text{II}, 87)$$

С другой стороны, поскольку в каждой точке системы  $N_A + N_B = \text{const}$ , то  $\frac{\partial}{\partial x} (N_A + N_B) = 0$ , или  $\frac{\partial N_A}{\partial x} = -\frac{\partial N_B}{\partial x}$ . Отсюда получаем следующее уравнение для скорости перемещения граничной плоскости раздела:

$$v = (D_A - D_B) \frac{1}{N} \frac{\partial N_A}{\partial x} = (D_A - D_B) \frac{\partial \gamma_A}{\partial x}, \quad (\text{II}, 88)$$

где  $\gamma_A = \frac{N_A}{N}$ . Подставив (II,88) в (II,83) или (II,84), получаем

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ [D_A (1 - \gamma_A) + D_B \gamma_A] \frac{\partial N_A}{\partial x} \right\}. \quad (\text{II}, 89)$$

Выражение в квадратных скобках представляет собой эффективный коэффициент гетеродиффузии  $\tilde{D}$ , измеряемый обычно на опыте в бинарных сплавах:

$$\tilde{D} = D_A (1 - \gamma_A) + D_B \gamma_A. \quad (\text{II}, 90)$$

Этот коэффициент  $\tilde{D}$  зависит как от парциальных коэффициентов диффузии  $D_A$  и  $D_B$ , так и от соотношения концентрации компонент в сплаве, и характеризует скорость диффузионного потока по отношению к поверхности, в которой противоположные потоки обеих компонент равны по величине (плоскость Матано). Изучение эффекта Киркендолла дает ценные сведения для выяснения сложного механизма диффузии в бинарных системах и наглядно демонстрирует наличие парциальных коэффициентов диффузии в них.

С наличием различных парциальных коэффициентов диффузии связан также процесс порообразования в сплавах, изучение которого представляет важную техническую задачу. Эти вопросы были подробно рассмотрены Я. Е. Гегузиным [14].

## § 9. Реактивная диффузия

До сих пор рассматривалась диффузия в твердых телах, следствием которой являлось лишь изменение концентрации диффундирующего вещества в кристалле-растворителе. При этом имелось в виду, что в процессе диффузии возникают лишь твердые растворы внедрения или замещения, которые не изменяют структуры и основных физических свойств вещества. Однако в ряде случаев процессы диффузии приводят к возникновению в диффузионной области новой фазы — вещества с другой структурой и зачастую с другими физическими свойствами, чем основное вещество. Условием образования новой фазы может служить одна из следующих причин: 1) значительное различие в электронном сродстве (или в значениях электроотрицательностей) у атомов основного и диффундирующего вещества. В этом случае в диффузионной области может возникнуть фаза (химическое соединение) с ионным характером связи; 2) наличие валентных электронов в одинаковых состояниях (например, *S*- и *P*-состояниях) у атомов основного и диффундирующего вещества и выполнимость «полупроводникового критерия» связи (см. гл. I). В этом случае в диффузионной области могут возникнуть интерметаллические соединения полупроводникового типа (например,  $A_{III}B_V$ ,  $A_{II}B_{VI}$  и др.); 3) соблюдение определенных соотношений между числом электронов и числом атомов компонент в элементарной ячейке сплава, отвечающее «электронным соединениям» Юм-Розери [15]. В этом случае могут возникнуть фазы типа Юм-Розери [15].

Здесь указаны лишь некоторые предельные условия образования фаз различного типа. В реальных опытах могут также сложиться условия для возникновения промежуточных фаз и более сложного типа. Во всяком случае возникновение новой фазы приводит к замедлению процесса диффузии вследствие двух причин: 1) уменьшения диффузионного потока из-за того, что диффундирующие атомы связываются с атомами основного вещества; 2) увеличения со временем толщины слоя новой фазы, через который должны проходить диффундирующие атомы, чтобы проникнуть в объем основного вещества. Теоретический

анализ процессов реактивной диффузии представляет определенные трудности. Впервые эта задача была рассмотрена Я. И. Френкелем и М. И. Сергеевым [16].

Пусть в процессе взаимной диффузии двух металлов А и В между ними образуется интерметаллическое соединение состава  $A_nB_m$  (рис. 24). При этом в общем случае может также возникнуть ряд твердых растворов: 1) раствор В в А; 2) раствор В в  $A_nB_m$ ; 3) раствор А в  $A_nB_m$ ; 4) раствор А в В. Будем вначале предполагать, что процесс диффузии приводит лишь к образованию на границе между металлами А и В слоя интерметаллического соединения  $A_nB_m$ , пренебрегая процессами образования твердых растворов. Механизм роста интерметаллической фазы в этом случае сводится к тому, что через слой  $A_nB_m$  непрерывно диффундируют атомы А и В, связываясь на обеих границах раздела и образуя новые мономолекулярные слои  $A_nB_m$ . При этом предполагается, что внутри интерметаллического слоя не происходит накопления атомов А и В.

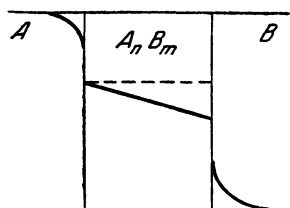


Рис. 24. Иллюстрация механизма реактивной диффузии.

и  $k_2$  — численные множители. Рост толщины слоя  $\Delta x$  интерметаллического соединения  $A_nB_m$  будет при этом выражаться формулой

$$\Delta x = (k_1 \sqrt{D_1} + k_2 \sqrt{D_2}) \sqrt{t}, \quad (II,93)$$

из которой видно, что толщина слоя интерметаллического соединения растет пропорционально корню квадратному из времени. Такой параболический закон роста толщины слоя интерметаллического соединения, возникающего в процессе реактивной диффузии, имеет место и в более общем случае, когда процесс реактивной диффузии сопровождается также образованием твердых растворов.

Перемещение границы раздела  $A_nB_m$  и исходных компонент за время  $t$  со стороны А и В может быть записано в виде

$$x_1 = k_1 \sqrt{D_1 t}, \quad (II,94)$$

$$x_2 = k_2 \sqrt{D_2 t} \quad (II,92)$$

соответственно. Здесь  $D_1$  и  $D_2$  — коэффициенты диффузии соответственно А и В через слой интерметаллического соединения, а  $k_1$

### § 10. Диффузия и механизм образования полупроводниковых пленок при окислении металлов

С процессами диффузии тесно связан и механизм роста полупроводниковых пленок, образующихся на поверхности металлов при прогреве их в атмосфере кислорода или другого газа. В этом случае диффузия носит реактивный характер и сопровождается возникновением и развитием на поверхности металла новой фазы — окисной пленки\*). Скорость роста этой пленки во многих случаях подчиняется рассмотренному выше параболическому закону.

Изучение кинетики возникновения и роста окисных пленок на металлах имеет важное значение для решения ряда технических задач. В металловедении — это разработка методов защиты металлов от коррозии и придания нужных свойств поверхностным слоям металлов и сплавов. В полупроводниковой технике — это разработка рациональной технологии изготовления полупроводниковых приборов. Например, технология изготовления меднозакисных выпрямителей путем высокотемпературного окисления медных пластинок, получение слоев сульфида кадмия с заданными электрическими параметрами и др.

Следует разграничить два этапа роста окисной пленки: 1) начальный этап или низкотемпературное окисление и 2) диффузионный этап или высокотемпературное окисление. Начальный этап образования пленки связан с процессом перехода электронов от поверхностных атомов металла к адсорбированным на этой поверхности атомам кислорода (или другого газа). При этом со стороны металла возникает слой положительных ионов (слой, обедненный электронами), а со стороны газа — слой отрицательных ионов. Такой двойной слой приводит к появлению сильного электрического поля (достигающего  $\sim 10^7$  в/см) и вызывает направленное к внешней поверхности пленки движение катионов металла. Последние, проникая через мономолекулярную пленку, связываются на поверхности с анионами

---

\*) Под «окисной пленкой» (или «окисным слоем») здесь понимаются не только пленки (или слои), возникающие вследствие реакции металла с кислородом, но также полупроводниковые пленки (слои), возникающие при реакции металлов с парами других элементов.

и достраивают следующий слой окисной пленки. На последний снова адсорбируются атомы кислорода, к которым из металла путем «туннельного эффекта» подходят электроны. При этом вновь возникает двойной слой электрических зарядов, который создает сильное электрическое поле, тянущее катионы металла к наружной поверхности окисной пленки, и т. д. Так происходит начальная стадия роста пленки. Этот механизм роста окисной пленки не связан с диффузией катионов или анионов и может иметь место также при низких температурах. Однако эта стадия формирования и роста окисной пленки быстро прекращается, так как вероятность «туннельного эффекта» экспоненциально убывает с ростом толщины пленки и уже при толщине порядка десятка атомных слоев становится практически равной нулю. Дальнейший рост окисного слоя резко зависит от температуры и длительности окисления. Начинается второй этап роста пленки, который полностью определяется процессами диффузии катионов и анионов через поверхностный слой. Теория низкотемпературного окисления была разработана Моттом и Кабрера [17]. Подробное изложение ее можно также найти в монографии Кубашевского и Гопкинса [18].

Рассмотрим теперь механизм высокотемпературного роста окисных пленок. В случае окисной пленки (высокотемпературный прогрев в атмосфере кислорода) процесс роста пленки происходит за счет диффузии к поверхности раздела окисел — газ ионов металла и одновременной диффузии в этом же направлении электронов. Достигая поверхности, электроны, как и прежде, захватываются адсорбированными атомами кислорода и создают поверхностный слой анионов. К этим анионам подстраиваются достигшие поверхности катионы, и таким образом происходит процесс образования новых слоев окиси.

Увеличение толщины окисного слоя  $\Delta x$  со временем подчиняется «параболическому закону роста»

$$\Delta x = (kt)^{1/2}, \quad (\text{II}, 94)$$

а скорость роста  $\frac{d}{dt}(\Delta x)$  — закону

$$\frac{d}{dt}(\Delta x) = \frac{1}{2} \left( \frac{k}{t} \right)^{1/2}. \quad (\text{II}, 95)$$

Здесь  $t$  — время прогрева при заданной температуре, а  $k$  — константа роста, связанная с коэффициентом диффузии  $D_v$  дислоцированных атомов или вакансий соотношением

$$k = 2D_v(N_1 - N_2), \quad (\text{II},96)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — выраженные в относительных (долевых) единицах концентрации дислоцированных атомов или вакансий на границах металл — окисел и окисел — газ, соответственно. Если процесс диффузии в пленке осуществляется перемещением одних только вакансий, то коэффициент самодиффузии  $D$  катионов в этой пленке может быть связан с коэффициентом диффузии вакансий  $D_v$  простым соотношением:  $D = D_v \bar{N}$ , где  $\bar{N}$  — среднее значение концентрации во всей окисной пленке (в относительных единицах). В случае линейного изменения концентрации дефектов в слое

$$\bar{N} = \frac{1}{2}(N_1 + N_2), \quad (\text{II},97)$$

$$k = 4D \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}. \quad (\text{II},98)$$

Поскольку на границе металл — окисел концентрация вакансий обычно мала и ею можно пренебречь ( $N_2 = 0$ ), то получается простое соотношение между константой параболического роста  $k$  и коэффициентом диффузии  $D$ :

$$k = 4D.$$

Таким образом, рост окисной пленки в этом случае полностью определяется скоростью диффузии через нее катионов.

Процессами роста окисных пленок можно управлять, не только варьируя температуру и время экспозиции, но и введением в окисляемые металлы примесей других элементов. В работе [18] были установлены экспериментальным путем следующие закономерности: скорость окисления металлов, когда образующиеся пленки имеют дырочный характер проводимости (с недостатком металла), возрастает при добавлении примесей металлов более высокой валентности и убывает при добавлении примесей металлов более низкой валентности. Для окисных слоев с электронной проводимостью (с избытком металла) наблюдается

обратная закономерность. Эти закономерности, носящие название правил Вагнера, могут быть обоснованы теоретически, если применить к реакциям окисления закон действующих масс и учесть условие нейтральности системы, аналогично тому, как это было сделано Райсом и др. [22] при рассмотрении влияния донорных примесей на растворимость акцепторных и акцепторных примесей на растворимость донорных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР (1945).
2. Н. Вагнер, Zs. Phys. Chem. 110, 147 (1924).
3. С. Глестон, К. Лейднер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948.
4. С. Wert, C. Zener, Phys. Rev. 76, 8, 1169 (1949).
5. С. Wert, Phys. Rev. 79, 4, 601 (1950); J. Appl. Phys. 21, 1196 (1950).
6. С. Д. Герцрикен и И. Я. Дехтяр, Сб. «Вопросы физики металлов и металловедения» № 2, 108—129 (1950); ЖТФ 20, 1, 45 (1950).
7. И. Я. Дехтяр, Сб. «Вопросы физики металлов и металловедения» № 2, 144—158, 1950; № 3, 123—128, 1952; № 4, 42 (1953).
8. А. Ле Клер, Успехи физики металлов 1, 224 (1956).
9. В. Зайт, Диффузия в металлах, ИЛ, 1958.
10. С. Т. Конобеевский ЖЭТФ 13, 20 (1943).
11. A. Smigelskas and E. Kirkendall, Trans. AIME 171, 130 (1947).
12. L. Da Silva and R. Mehl, J. Metals 3, 155 (1951).
13. L. Darken, Trans. AIME 175, 184 (1948).
14. Я. Е. Гегузин, УФН 61, 2, 217 (1957).
15. В. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, ОНТИ (1938).
16. Я. И. Френкель и М. И. Сергеев, ЖЭТФ 9, 2, 189 (1939).
17. N. Sabrega and A. Mott, Rep. Progr. Phys. 12, 169 (1948—1949).
18. О. Кубашевский и Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, ИЛ, 1955.
19. C. Zener, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, New York, 289 (1952).
20. Рэлей, Теория звука, ГИТТЛ, стр. 52, 1940.
21. S. Duschman and I. Langmuir, Phys. Rev. 20, 113 (1922).
22. H. Reiss, C. Fuller, F. Morin, Bell Syst. Tech. J. 35, 3, 535 (1956).

## ГЛАВА III

# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ДИФФУЗИИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

### § 1. Взаимодействие примесных ионов и комплексообразование при диффузии в полупроводниках

Рассмотренная в предыдущей главе теория самодиффузии и гетеродиффузии в твердых телах не учитывает электрического заряда диффундирующих частиц и возникающего при этом взаимодействия между ними. Между тем такое взаимодействие между различными примесями, а также между примесями и дефектами кристаллической решетки (вакансиями) может существенным образом влиять и на примесную диффузию в полупроводниках. Особый интерес представляет случай, когда диффундирующие примеси имеют противоположный по знаку электрический заряд, т. е. когда происходит одновременная диффузия доноров и акцепторов. Кулоновское взаимодействие между такими ионами может также привести к образованию метастабильных ассоциаций — комплексов, которые уменьшают скорость диффузии и влияют на процессы, связанные с рассеянием подвижных носителей тока в полупроводниках. Теория процессов взаимодействия и комплексообразования при диффузии примесей в полупроводниках была недавно рассмотрена Райсом, Фулером и Муриным [1].

Рассмотрим полупроводник дырочного типа, в котором происходит диффузия доноров. Пусть  $N_a$  — концентрация равномерно распределенной по объему акцепторной примеси,  $N_d(x)$  — концентрация доноров в точке  $x$ ,  $P(x)$  — концентрация попарно связанных ионов  $N_a^e$  и  $N_d^h$  (комплексы). Концентрация свободных (не связанных) доноров



в какой-либо точке  $x$  в этом случае будет  $(N_d - P)$ . Полагая, что для этого случая наблюдается закон Фика, можно записать следующее уравнение для потока диффундирующих ионов:

$$J = -D_0 \frac{\partial (N_d - P)}{\partial x}; \quad (\text{III}, 1)$$

здесь  $D_0$  — коэффициент диффузии свободных доноров (при отсутствии комплексообразования).

Полагая, что связанные и свободные ионы находятся в динамическом равновесии, можно воспользоваться законом действующих масс и выразить переменную  $P(x)$  через  $N_a$ ,  $N_d$  и свободную энергию комплексообразования. Действительно, применительно к нашему случаю, исходя из закона действующих масс, можно записать следующее уравнение:

$$\frac{P}{(N_a - P)(N_d - P)} = K(T), \quad (\text{III}, 2)$$

где  $K(T)$  не зависит от концентрации, а является лишь функцией температуры. Отсюда после некоторых преобразований получаем

$$N_d - P = \frac{1}{2} \left[ N_d - N_a - \frac{1}{K(T)} \right] + \sqrt{\frac{\left[ N_a - N_d + \frac{1}{K(T)} \right]^2}{4} + \frac{N_d}{K(T)}}. \quad (\text{III}, 3)$$

Подставив (III,3) в (III,1), находим

$$J = -\frac{D_0}{2} \left[ 1 + \frac{\frac{1}{2} \left( N_d - N_a + \frac{1}{K(T)} \right)}{\sqrt{\frac{1}{4} \left( N_d - N_a - \frac{1}{K(T)} \right)^2 + \frac{N_d}{K(T)}}} \right] \frac{\partial N_a}{\partial x}, \quad (\text{III}, 4)$$

или для коэффициента диффузии

$$D = \frac{D_0}{2} \left[ 1 + \frac{\frac{1}{2} \left( N_d - N_a + \frac{1}{K(T)} \right)}{\sqrt{\frac{1}{4} \left( N_d - N_a - \frac{1}{K(T)} \right)^2 + \frac{N_d}{K(T)}}} \right]. \quad (\text{III}, 5)$$

Таким образом, в случае образования связанных комплексов между донорными и акцепторными примесями, коэф-

эффициент диффузии оказывается функцией концентрации доноров и акцепторов, а также константы равновесия (свободной энергии комплексообразования).

Рассмотрим два частных случая.

1.  $N_d = N_a$ . Тогда из (III, 5) следует, что

$$D = \frac{D_0}{2} \left[ 1 + \frac{\frac{1}{2K(T)}}{\sqrt{\frac{1}{4K(T)} + \frac{N_a}{K(T)}}} \right]. \quad (\text{III,6})$$

При этом условии (III,5) принимает следующий вид

$$N_a - P + \frac{1}{2K(T)} = \sqrt{\frac{1}{4K^2(T)} + \frac{N_a}{K(T)}}. \quad (\text{III,5a})$$

Подставив левую часть (III,5a) в (III,6), получаем

$$D = \frac{D_0}{2} \left[ 1 + \frac{1}{2(N_a - P)K(T) + 1} \right]. \quad (\text{III,6a})$$

Исключив из (III, 6a)  $K(T)$ , воспользовавшись (III, 2), мы приходим к следующей зависимости коэффициента диффузии доноров от степени ассоциации их с акцепторами:

$$D = \frac{D_0}{2} \left[ 1 + \frac{1}{\frac{2P}{N_a - P} + 1} \right]. \quad (\text{III,6б})$$

При большой степени ассоциации, когда  $P \cong N_a$ ,

$$D = \frac{D_0}{2}. \quad (\text{III,7})$$

2.  $N_d \ll N_a$ . В этом случае, пренебрегая в (III,5) величинами  $N_d$  по сравнению с  $N_a$ , получаем

$$D = \frac{D_0}{1 + K(T)N_a}. \quad (\text{III,8})$$

Так как  $K(T)N_a$  при сильной ассоциации может быть достаточно большой величиной, то это приводит к резкому уменьшению  $D$ .

На диффузию примесных ионов в полупроводниках (при наличии третьей компоненты, например в случае диффузии доноров при наличии акцепторов) накладывается еще и дрейф их в электрическом поле, возникающем

в полупроводниках из-за локальных электростатических диффузионных потенциалов. Такое электрическое поле существует, например, в электронно-дырочных переходах, а также в местах неравномерного распределения примесных ионов. Например, при диффузии доноров в дырочном полупроводнике (случай, рассмотренный выше), вследствие различия в подвижности дырок и положительных ионов (доноров), первые значительно быстрее проникают в область, обогащенную донорами, нежели доноры успевают уйти из этой области. В результате этого такие области приобретают положительный потенциал, и возникшее поле стремится удалить из этой области доноры.

Дрейфовая компонента потока  $J_{др}$  при отсутствии объемных зарядов равна

$$J_{др} = -u \frac{\partial \varphi}{\partial x} N_d; \quad (\text{III}, 9)$$

здесь  $u$  — подвижность (скорость в электрическом поле напряженностью в  $1 \text{ в/см}$ ), а  $\varphi$  — электростатический потенциал, который может быть вычислен из Больцмановского распределения дырок  $\bar{p}$  (если образец всюду дырочный) в диффузионном слое:

$$\bar{p} = N_a - N_d = n_i \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right). \quad (\text{III}, 10)$$

Здесь  $n_i$  — концентрация носителей тока в области собственной проводимости полупроводника.

Отсюда

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{kT n_i}{e(N_a - N_d)} \frac{\partial N_d}{\partial x} \quad (\text{III}, 11)$$

и

$$J_{др} = -\left(u \frac{kT}{e} \frac{n_i N_d}{N_a - N_d}\right) \frac{\partial N_d}{\partial x}. \quad (\text{III}, 12)$$

Обозначим подвижность свободных ионов (при отсутствии комплексообразования) через  $u_0$ . Тогда измеряемая подвижность  $u_{эф}$  при конечной концентрации нейтральных комплексов (которые не вносят вклада в подвижность) будет

$$u_{эф} = u_0 \left(1 - \frac{P}{N_d}\right). \quad (\text{III}, 13)$$

Подставив (III,13) в (III,12), получаем выражение для величины эффективного потока

$$J_{др} = -\frac{u_0 kT}{e} \left(1 - \frac{P}{N_d}\right) \left(\frac{n_i N_d}{N_a - N_d}\right) \frac{\partial N_d}{\partial x}. \quad (\text{III},14)$$

Так как в соответствии с соотношением Эйнштейна  $u_0 kT/e = D_0$ , где  $D_0$  — коэффициент диффузии свободных доноров, то из (III, 14) следует

$$D_{др} = D_0 \left(1 - \frac{P}{N_d}\right) \left(\frac{n_i N_d}{N_a - N_d}\right). \quad (\text{III},15)$$

Измеряемый на опыте коэффициент диффузии в общем случае включает и эту добавку; тогда в соответствии с (III,15) и (III,5)

$$D = \frac{D_0}{2} \left[ 1 + \frac{\frac{1}{2} (N_d - N_a + \frac{1}{K(T)})}{\sqrt{\frac{1}{4} (N_d - N_a - \frac{1}{K(T)})^2 + \frac{N_d}{K(T)}}} + 2 \left(1 - \frac{P}{N_d}\right) \left(\frac{n_i N_d}{N_a - N_d}\right) \right]. \quad (\text{III},16)$$

Кулоновское взаимодействие и комплексообразование сказывается также и на растворимости примесей в полупроводниках. Эти вопросы будут нами рассмотрены в главе XI.

## § 2. Кулоновское взаимодействие при вакантном механизме диффузии в полупроводниках. Коэффициент диффузии и уровень химического потенциала в полупроводниках

Диффузия в полупроводниках в большинстве случаев осуществляется путем перемещения диффундирующих частиц по вакансиям кристаллической решетки. Поскольку вакансии в полупроводниках зачастую электрически заряжены, а концентрация заряженных вакансий зависит от уровня химического потенциала полупроводника, то это в свою очередь приводит к зависимости коэффициента диффузии в полупроводниках от уровня химического

потенциала подвижных носителей тока (электронов и дырок) и от энергии кулоновского взаимодействия диффундирующих частиц и вакансий. Эти вопросы были количественно рассмотрены Валента и Рамасастри [2] для случая самодиффузии в германии и в более общем виде Свэлином [3] для случая вакантного механизма диффузии примесей в полупроводниках с решеткой алмаза.

Вакансии вносят в энергетический спектр электронов полупроводника локальные донорные или акцепторные уровни. При этом число таких ионизированных уровней, (равное числу заряженных вакансий) зависит от температуры кристалла и наличия электрически активных примесей. Обозначим через  $N_v^-$ ,  $N_v^0$  и  $N_v$  молярную долю заряженных вакансий, нейтральных вакансий и общую молярную долю вакансий, соответственно. Доля заряженных вакансий в кристалле  $N_v^-$  при температуре  $T$  может быть записана следующим образом:

$$N_v^- = \frac{N_v}{1 + \exp\left(\frac{E_v - \mu}{kT}\right)}. \quad (\text{III}, 17)$$

Здесь  $\mu$  — уровень химического потенциала (энергия Ферми),  $E_v$  — энергия акцепторного уровня вакансии. Поскольку  $N_v = N_v^0 + N_v^-$ , можно связать концентрацию заряженных вакансий с концентрацией нейтральных вакансий:

$$N_v^- = N_v^0 \exp\left[\frac{(\mu - E_v)}{kT}\right]. \quad (\text{III}, 18)$$

Далее введем в рассмотрение величину  $p_v$  — вероятность того, что примесный ион окажется по соседству с вакансией. Запишем эту величину в виде

$$p_v = p_v^0 + p_v^-. \quad (\text{III}, 19)$$

Здесь  $p_v^0$  — вероятность того, что примесный ион является соседом нейтральной вакансии, а  $p_v^-$  — вероятность того, что он является соседом заряженной вакансии. С другой стороны, вероятность того, что какой-нибудь атом решетки находится по соседству с вакансией, может быть записана в виде

$$p_r = ZN_v, \quad (\text{III}, 20)$$

где  $Z$  — координационное число. Обозначив энергию образования вакансии вблизи атома растворителя через  $\Delta H_v$ , а энергию образования вакансии вблизи примесного иона через  $\Delta H'_v$ , можно по аналогии с (III, 20) записать, что

$$p_v^0 = ZN_v^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{kT}\right), \quad (\text{III, 21})$$

где  $\Delta H_S = \Delta H_v - \Delta H'_v$ . (Здесь пренебрегается малым изменением энтропии между этими двумя состояниями.)

Аналогично этому при полной ионизации примесей вероятность  $p_v^-$  — выразится уравнением

$$p_v^- = ZN_v^- \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_c}{kT}\right). \quad (\text{III, 22})$$

Здесь  $\Delta H_c$  — энергия кулоновского взаимодействия между заряженными вакансиями и заряженными ионами. Подставляя в это уравнение выражение для  $N_v^-$  из (III, 18), получаем

$$p_v^- = ZN_v^0 \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta H_c}{kT}\right). \quad (\text{III, 23})$$

Далее, поскольку концентрация нейтральных вакансий является функцией только температуры, то

$$N_v^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right) \exp\frac{\Delta S}{R}, \quad (\text{III, 24})$$

где  $\Delta G_v$  — свободная энергия образования вакансии, а  $\Delta H_v$  и  $\Delta S$  — соответствующие значения теплоты и энтропии активации. Подставив (III, 24) в (III, 23), получаем

$$p_v^- = Z \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta H_S - \Delta H_c - \Delta H_v}{RT}\right) \quad (\text{III, 25})$$

и

$$p_v = p_v^- + p_v^0 = Z \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_S + \Delta H_v}{RT}\right) \times \\ \times \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta H_c}{RT}\right)\right]. \quad (\text{III, 26})$$

Выразив таким образом величину  $p_v$  — вероятность того, что примесный ион окажется по соседству с вакансией, нетрудно теперь вывести формулу и для коэффициента диффузии примесей. Как уже указывалось выше

(см. гл. III), в самом общем виде коэффициент диффузии может быть представлен как

$$D = \frac{1}{6} d^2 f,$$

где  $d$  — длина скачка, а  $f = p_v \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_j}{RT}\right)$  ( $\nu$  — частота переходов, а  $\Delta G_j$  — изменение свободной энергии, соответствующее изотермической работе, необходимой для перехода атома из равновесного положения на вершину потенциального барьера). Для кристаллов со структурой алмаза величина  $d$  равна  $\frac{1}{4} \sqrt{3}a$ , где  $a$  — постоянная решетки. Если теперь воспользоваться формулой (III, 26) для  $p_v$ , то нетрудно получить следующее выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{8} a^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_j}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v + \Delta H_S + \Delta H_j}{RT}\right) \times \\ \times \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta H_c}{RT}\right)\right]. \quad (\text{III}, 27)$$

(В этом выводе пренебрегается малыми энтропийными членами  $\Delta S_S$  и  $\Delta S_c$ .)

В приведенную здесь формулу для коэффициента диффузии входит по сравнению с обычной формулой Верта — Зинера (см. гл. II) дополнительный член  $\exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta H_c}{RT}\right)$  и множитель  $\exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right)$ , которые определяются значениями  $\mu$ ,  $E_v \Delta H_c$  и  $\Delta H_S$ . Указанные энергетические параметры зависят от заряда и размера примесного иона, а также от расположения уровня Ферми и акцепторного уровня вакансии в исследуемом кристалле. Численные значения этих величин могут быть получены из соответствующих формул. Так, энергия кулоновского взаимодействия примесного иона и вакансии  $\Delta H_c$  может быть вычислена по формуле

$$\Delta H_c = \pm \frac{q_v q_i}{\kappa d}. \quad (\text{III}, 28)$$

Здесь  $q_v$ ,  $q_i$  — заряд вакансии и примесного иона, а  $\kappa$  и  $d$  — соответственно диэлектрическая постоянная кристалла и расстояние между примесным ионом и вакансией

Уменьшение энергии дефектообразования вблизи примесного атома  $\Delta H_S$  может быть вычислено по формуле Фриделя [4], приведенной нами в гл. I (см. (1,25)).

Для удобства сопоставления с экспериментальными данными зачастую удобно пользоваться отношением коэффициента диффузии примесных ионов  $D_i$  к коэффициенту самодиффузии  $D_{\text{сд}} \frac{D_i}{D_{\text{сд}}}$ . В случае кристаллов с решеткой типа алмаза, как было показано выше (см. гл. II), коэффициент самодиффузии может быть выражен формулой вида

$$D = \frac{1}{8} a^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_j}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v + \Delta H_j}{RT}\right); \quad (\text{III}, 29)$$

$\Delta S_v$ ,  $\Delta H_v$  и  $\Delta S_j$ ,  $\Delta H_j$  — здесь соответственно энтропия и энергия образования вакансии и энтропия и энергия перехода диффундирующей частицы в эту вакансию. Пренебрегая различием в величине  $\nu$  для ионов примеси и ионов основного вещества, получаем

$$\frac{D_i}{D_{\text{сд}}} = \exp\left(\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \left[ 1 + \exp\left(\frac{\mu - E_v - \Delta H_c}{RT}\right) \right]. \quad (\text{III}, 30)$$

Таким образом, может быть получено выражение для коэффициента самодиффузии в зависимости от наличия примесей и структурных дефектов в кристалле. Вносимые примесями и структурными дефектами локальные уровни смещают уровень химического потенциала по сравнению с собственным полупроводником. Учет этого фактора позволяет выразить коэффициент самодиффузии как функцию уровня химического потенциала (см. § 11 гл. VI).

В нашем обзоре по диффузии в германии, вышедшем в 1956 г. [5], мы обратили внимание на наблюдающуюся корреляцию между энергией активации при диффузии и расположением электронных уровней диффундирующих примесей в запретной зоне полупроводника. Такая связь между энергией перемещения диффундирующей примесной частицы и энергией ионизации ее в кристалле также может быть выражена посредством уровня химического потенциала полупроводника. Однако количественная сторона этой задачи подлежит еще дополнительному анализу.



### § 3. Самодиффузия и ионная проводимость в полярных кристаллах

Кинетика диффузионного перемещения частиц в полярных кристаллах в основном та же, что и в других твердых телах. Поэтому к таким кристаллам полностью применимы выведенные в главе II формулы для температурной зависимости коэффициентов самодиффузии и гетеродиффузии. Однако здесь в отличие от металлов и полупроводников имеют место и некоторые специфические особенности, которые нами и будут рассмотрены ниже.

Одной из специфических особенностей явлений переноса в полярных кристаллах является тесная связь между самодиффузией и электролитической проводимостью этих кристаллов. Как самодиффузия, так и электролитическая проводимость в таких кристаллах обуславливаются одними и теми же дефектами кристаллической решетки — катионными и анионными вакансиями и ионами в междоузлиях («дислоцированными» ионами).

Пусть  $N_+$  и  $N_-$  — концентрации катионных и анионных вакансий в кристалле, а  $\mathcal{E}$  — напряженность электрического поля, созданного внешним источником. Плотность ионного тока через кристалл в этом случае

$$j = (N_+qu_+ + N_-qu_-)\mathcal{E}. \quad (\text{III},31)$$

Здесь  $q$  — заряд, а  $u_+$  и  $u_-$  — подвижности катионов и анионов соответственно. Тогда удельная электропроводность кристалла

$$\sigma = \frac{j}{\mathcal{E}} = q(N_+u_+ + N_-u_-). \quad (\text{III},32)$$

Зависимость удельной электропроводности от температуры определяется температурной зависимостью величины  $N_+N_-$  и  $u_+$ ,  $u_-$ . Зависимость от температуры  $N_+$  и  $N_-$  была рассмотрена нами в главе I. Рассмотрим теперь, как изменяется с температурой подвижность катионов и анионов.

Средняя скорость перемещения по кристаллу вакансии  $v_x$ , как уже указывалось выше (см. гл. II), может быть записана в виде

$$v_x = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) = v_x^T \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right). \quad (\text{III},33)$$

Здесь  $v_x^T$  — средняя тепловая скорость перемещения вакансии в направлении  $x$ , а  $\Delta W$  — высота барьера потенциального рельефа кристаллической решетки. При включении внешнего электрического поля  $\mathcal{E}$  вдоль оси  $x$  (в положительном направлении) на потенциальный рельеф периодической решетки кристалла накладывается дополнительная потенциальная энергия  $U(x) = q\mathcal{E}x$ . Это приводит к тому, что высота потенциальных барьеров изменяется

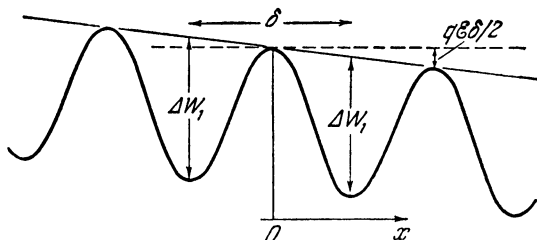


Рис. 25. Рельеф потенциальных барьеров в кристалле при наложении электрического поля.

на величину  $q\mathcal{E}\delta/2$ . При этом справа от начала координат ( $x=0$ ) потенциальные барьеры понижаются, слева — повышаются (рис. 25).

Если обозначить вероятность перехода частиц через потенциальный барьер через  $p$ , то при отсутствии электрического поля, в соответствии с изложенным выше (см. гл. II),

$$p = p_0 = v_0 \exp\left(\frac{-\Delta W}{kT}\right), \quad (\text{III}, 34)$$

где  $v_0$  — частота подхода частицы к границе потенциального барьера (частота колебаний внутри потенциальной ямы). Поскольку здесь имеет место одинаковая вероятность перехода частицы направо и налево, то вероятность перехода в заданном направлении будет  $p_0/2$ .

При наложении электрического поля вероятность перехода вправо (по полю) будет равна

$$p_+ = \frac{1}{2} v_0 \exp\left(-\frac{\Delta W - q\mathcal{E}\delta/2}{kT}\right) = \frac{1}{2} p_0 \exp\left(\frac{q\mathcal{E}\delta}{2kT}\right), \quad (\text{III}, 35)$$

а влево:

$$p_- = \frac{1}{2} v_0 \exp\left(-\frac{\Delta W - q\mathcal{E}\delta/2}{kT}\right) = \frac{1}{2} p_0 \exp\left(-\frac{q\mathcal{E}\delta}{2kT}\right). \quad (\text{III}, 36)$$

При таких условиях переходы частиц слева направо становятся более частыми, в результате чего возникает направленный поток со средней скоростью

$$\begin{aligned} v &= \delta(p_+ - p_-) = \frac{1}{2} \delta p_0 \left[ \exp\left(\frac{q\mathcal{E}\delta}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{q\mathcal{E}\delta}{2kT}\right) \right] = \\ &= \delta p_0 \operatorname{sh}\left(\frac{q\mathcal{E}\delta}{2kT}\right). \quad (\text{III}, 37) \end{aligned}$$

Так как при обычных применяемых полях  $q\mathcal{E}\delta \ll kT$ , то, разлагая гиперболический синус в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, получаем

$$\bar{v} = \delta p_0 \frac{q\mathcal{E}\delta}{2kT} = \delta^2 v_0 \frac{q}{2kT} \mathcal{E} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) = u\mathcal{E}. \quad (\text{III}, 38)$$

Отсюда средняя скорость направленного дрейфа ионов в электрическом поле (подвижность) равна

$$u = \frac{v}{\mathcal{E}} = \delta^2 v_0 \frac{q}{2kT} \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) = u_0 \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right). \quad (\text{III}, 39)$$

Как видно из этой формулы, подвижность ионов экспоненциально возрастает с температурой и также зависит от заряда иона и постоянной решетки.

Если учесть, что  $\Delta W = f(T)$ , то (III, 39) окончательно принимает следующий вид:

$$u = B u_0 \exp\left(-\frac{\Delta W_0}{kT}\right). \quad (\text{III}, 40)$$

Здесь  $\Delta W_0$  — высота потенциального барьера при абсолютном нуле температуры, а  $B = \exp\left[\left(T \frac{\partial W}{\partial T}\right) / kT\right]$  в предположении, что  $\frac{\partial W}{\partial T} = \text{const}$  во всем рассмотренном интервале температур.

Подставив (I, 8), (I, 7а), а также (III, 40) в (III, 32), получаем следующую зависимость для ионной прово-

димости от температуры (в случае дефектов одного сорта):

$$\sigma = quN = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta W_0^S + \Delta W_0}{kT}\right) \quad (\text{III}, 41)$$

для дефектов по Шоттки и

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\frac{\Delta W_0}{2} + \Delta W_0}{kT}\right) \sigma_0 \exp\left(-\frac{3\Delta W_0}{2kT}\right) \quad (\text{III}, 42)$$

для дефектов по Френкелю.

При этом

$$\sigma_0 = u_0 NqB.$$

Подвижные структурные дефекты, которые обуславливают ионную проводимость полярных кристаллов, как уже отмечалось выше, ответственны и за самодиффузию в этих кристаллах. В ионных кристаллах типа щелочно-галогенидных соединений наиболее типичными являются дефекты по Шоттки. Поэтому самодиффузия и ионная проводимость осуществляются здесь перемещением ионов по вакансиям кристаллической решетки.

В полярных кристаллах существует однозначная взаимозависимость между электропроводностью и коэффициентом самодиффузии: чем больше удельная электропроводность, тем больше и коэффициент самодиффузии, и наоборот. При этом как электропроводность, так и коэффициент самодиффузии экспоненциально возрастают с температурой с тождественным значением показателя у экспоненциального множителя.

Взаимосвязь между электропроводностью и коэффициентом самодиффузии в полярных кристаллах нетрудно выразить аналитически, сопоставив формулу для электропроводности с формулой для коэффициента самодиффузии. При этом получаем

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{Ng^2}{kT}. \quad (\text{III}, 43)$$

Это соотношение было впервые получено Нернстом для диффузии и ионной проводимости в жидких электролитах [6]. Позднее Эйнштейн дал строгий вывод этого соотношения, показав, что оно справедливо для любой

системы частиц, в которой диффузия и перенос в электрическом поле осуществляются одними и теми же носителями [7]. Более общий вывод соотношения Эйнштейна дается в § 5.

#### § 4. Комплексообразование и диффузия примесей в полярных кристаллах \*)

В полярных кристаллах внедрение чужеродных атомов приводит к образованию специфических дефектов, которые существенно влияют на процессы диффузии этих атомов. Особый интерес представляет случай, когда внедренные атомы имеют валентность, отличающуюся от валентности атомов основной решетки, например, в случае твердого раствора замещения, образованного ионами  $\text{Cd}^{2+}$  в кристаллах  $\text{NaCl}$ . В этом случае для соблюдения условия нейтральности в кристалле возникают дополнительные вакансии таким образом, что каждый ион  $\text{Cd}^{2+}$ , расположенный в катионном вакантном узле (и имеющий избыточный положительный заряд  $+e$ ) соответственно компенсируется добавочной катионной вакансией из-под иона  $\text{Na}^+$  (имеющей результирующей заряд  $-e$ ). Кулоновское взаимодействие между ионами  $\text{Cd}^{2+}$  (с результирующим зарядом  $+e$ ) и катионными вакансиями (с результирующим зарядом  $-e$ ) здесь приводит к образованию стабильных комплексов «примесь—вакансия».

В дальнейшем для расчета коэффициентов диффузии примеси предполагается, что примесные атомы для всей области температур исследования остаются атомарно распределенными и не коагулируют. Кроме этого, пренебрегается взаимодействием комплексов между собой, а также взаимодействием между комплексами и не связанными примесными ионами и вакансиями. Реакцию образования и распада таких комплексов, как и в случае комплексообразования в полупроводниках (см. § 1), запишем

---

\*) Теория влияния комплексообразования на диффузию в ионных кристаллах ничем принципиально не отличается от рассмотренной выше (см. § 1) для полупроводников. В этом параграфе теория применяется к конкретной модели типичного ионного кристалла  $\text{NaCl}$ .

В виде

$$\frac{P}{(1-P)^2} = K(T) = NZ_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{kT}\right). \quad (\text{III}, 44)$$

Здесь  $N$  — молярная концентрация примесей,  $P$  — доля связанных примесей (комплексов),  $Z_0$  — число ближайших узлов, на которых может возникнуть вакансия.  $\Delta G_0$  — свободная энергия образования вакансии, равная работе, затрачиваемой при постоянном давлении и температуре для перевода вакансии из данного положения в ближайшее соседнее с примесным ионом положение (при котором может возникнуть комплекс «примесь—вакансия»). Предполагается, что примесный ион образует комплекс только с вакансией, находящейся с ним в ближайшем соседстве.

Рассмотрим в соответствии с [8] одномерный случай примесной диффузии двухвалентных ионов в полярных кристаллах с решеткой типа NaCl. Пусть для определенности диффузия происходит в направлении плоскости (100) цилиндрического кристалла сечением  $1 \text{ см}^2$  (рис. 26). (Выбор этого направления является произвольным, и поскольку кристалл с решеткой типа NaCl изотропен, то можно выбрать и любое другое направление.) На рис. 26 также указаны 12 ближайших возможных мест расположения вакансии, связанной с примесным ионом  $\times$ . Пусть  $n(0)$  — число комплексов, образованных примесными ионами, расположенными в плоскости  $x=0$ , и вакансиями в плоскости  $x=a$ . Тогда  $an(0)$  число связанных в комплексы примесных ионов на единицу поверхности в плоскости  $x=0$  (рис. 27). Одна треть этих примесных ионов связана с вакансиями, расположенными в ближайшей атомной плоскости  $x=a$ . Другая часть связана с вакансиями, расположенными в

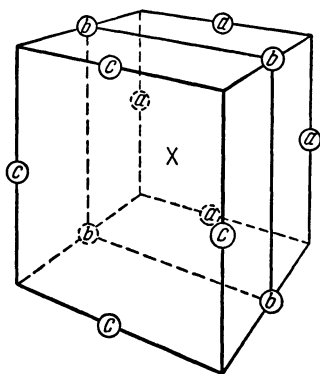


Рис. 26. Диффузия примесного иона в полярном кристалле с решеткой типа NaCl [8].

$\times$  — примесный ион;  
 $\circ$  — ближайший сосед.

плоскостях  $x=0$  и  $x=-a$  соответственно. Здесь  $a$  — ближайшее расстояние между катионом и анионом.

Пусть  $\omega_2$  — вероятность в расчете на единицу времени того, что примесный ион обменяется местом со связанной с ним вакансией. Тогда число примесных ионов,

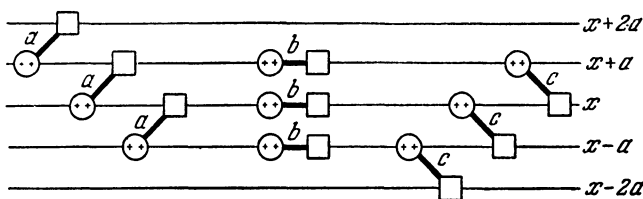


Рис. 27. Комплексообразование при диффузии двухвалентных ионов в полярных кристаллах [8].

которые за 1 сек пересекут площадку в  $1 \text{ см}^2$ , расположенную между атомными плоскостями  $x=0$  и  $x=a$ , будет равно  $an(0)\omega_2/3$  в прямом направлении и  $an(a)\omega_2/3$  в обратном.  $n(a)$  — число комплексов, образованных ионами, расположенными в плоскости  $x=a$  и вакансиями в плоскости  $x=0$ . Результирующий поток частиц в направлении диффузии будет равен

$$J = -\frac{a\omega_2}{3} [n(a) - n(0)] = \frac{a^2\omega_2}{3} \left( \frac{dn}{dx} \right)_0, \quad (\text{III, 45})$$

или

$$J = \frac{1}{3} a^2\omega_2 \frac{d}{dN} (NP) \frac{dN}{dx}, \quad (\text{III, 45a})$$

так как

$$P = \frac{n}{N} \quad \text{и} \quad \frac{dn}{dx} = \frac{d(PN)}{dN} \frac{dN}{dx}.$$

Отсюда получаем следующую зависимость коэффициента диффузии от концентрации примесных ионов:

$$D(N) = \frac{a^2\omega_2}{3} \frac{d}{dN} (PN). \quad (\text{III, 46})$$

Здесь  $P$  также является функцией концентрации  $N$  в соответствии с (III, 44).

Величина  $\omega_2$  является вероятностью обмена местами между примесью и вакансией. Формула (III, 46) для коэф-

коэффициента диффузии справедлива лишь в том случае, когда процесс диффузии комплексов не лимитируется медленным процессом перемещения самих вакансий, расположенных вблизи примесных ионов. В более общем случае примесный коэффициент диффузии  $D(N)$  выражается следующей зависимостью [8]:

$$D(N) = \frac{a^2}{3} \frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \frac{d}{dN} (PN). \quad (\text{III}, 47)$$

Здесь  $\omega_1$  — вероятность (в расчете на единицу времени) перехода вакансии из одного закрепленного положения в другое. При  $\omega_1 \gg \omega_2$  формула (III, 47) переходит в формулу (III, 46).

Подставив в формулу (III, 47) значение  $P$ , в соответствии с (III, 44) получаем

$$D = D_0 \left\{ 1 - \left[ 1 - 4Z_0 N \exp\left(\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \right]^{-1/2} \right\}, \quad (\text{III}, 48)$$

где

$$D_0 = \frac{a^2}{3} \frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1 + \omega_2}. \quad (\text{III}, 49)$$

Рассмотрим два предельных случая:

1.  $N \exp\left(\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \ll 1$ . Физически этот случай означает, что лишь незначительная часть примесных ионов связана в комплексы. Разлагая  $\left[1 - N \exp\left(\frac{\Delta G_0}{kT}\right)\right]^{-1/2}$  в ряд и ограничившись вторым членом разложения, получаем

$$D = 2D_0 N \exp\left(\frac{\Delta G_0}{kT}\right).$$

2.  $N \exp\left(\frac{\Delta G_0}{kT}\right) \gg 1$ . Физически этот случай означает, что почти все примесные ионы связаны в комплексы с вакансиями. Тогда

$$D(N) = D_0.$$

На рис. 28 графически изображена зависимость примесного коэффициента диффузии  $D(N)$  от концентрации примесей для трех значений температуры.

Диффузионные параметры  $\Delta G_0$ ,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  могут быть определены экспериментально при одновременном



измерении диффузионных изотерм для ряда температур и диэлектрических потерь. Последние зависят от величины  $(\omega_1 + \omega_2)$ .

Мы изложили здесь теорию примесной диффузии в полярных кристаллах в элементарном виде. Более строгая теория этого явления была недавно рассмотрена

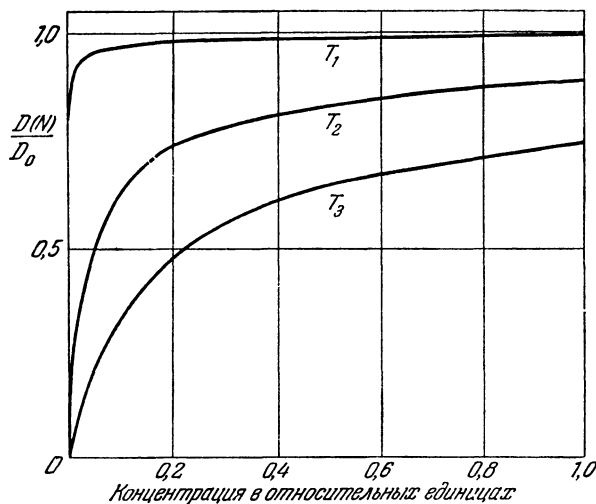


Рис. 28. Коэффициент диффузии двухвалентной примеси в полярном кристалле как функция концентрации (для трех различных температур  $T_1 > T_2 > T_3$ ) [9].

Лидиардом в работе [9]. Вероятность обмена мест между примесными ионами и вакансиями, а также между вакансиями и ионами основной решетки Лидиардом выводится также с учетом влияния электростатических полей, которые возникают в таких кристаллах вследствие различия в подвижности связанных примесных ионов и вакансий. Для случая сильного взаимодействия между примесными ионами и вакансиями (сильная связь) эта теория приводит к такой же зависимости коэффициента диффузии от концентрации примесей, как и в изложенном выше элементарном выводе. В случае слабого взаимодействия между примесными ионами и вакансиями (слабая связь)

получается следующая зависимость для  $D(N)$ :

$$D(N) = \frac{a^2 \omega_1 \left( \omega_1 + \frac{7\omega_3}{2} \right)}{3 \left( \omega_1 + \omega_2 + \frac{7\omega_3}{2} \right)} 2p. \quad (\text{III}, 50)$$

Здесь  $\omega_3$  — вероятность обмена мест между вакансией и примесью с учетом электростатического поля.

Полученная здесь зависимость коэффициента диффузии от концентрации связанных в комплексы примесных ионов в общем виде справедлива также и для полупроводников.

### § 5. Соотношение Эйнштейна. Причины наблюдающихся отклонений

Рассмотрим систему заряженных частиц, находящихся в равновесии под действием электрического поля  $\mathcal{E}$  и диффузии. В такой системе тока не будет, поэтому в случае одномерной задачи

$$j = qNu\mathcal{E} - D \frac{dN}{dx} = 0 \quad (\text{III}, 51)$$

и

$$\mathcal{E} = - \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (\text{III}, 52)$$

где  $\varphi$  — потенциал поля  $\mathcal{E}$ ,  $N$  — концентрация частиц. Подставив (III, 52) в (III, 51) и интегрируя, получаем

$$N = \text{const} \cdot \exp \left( - \frac{u}{D} \varphi \right). \quad (\text{III}, 53)$$

С другой стороны, поскольку для системы частиц, находящихся в потенциальном поле, справедливо распределение Больцмана, можно для концентрации заряженных частиц  $N$  записать

$$N = \text{const} \cdot \exp \left( - \frac{q\varphi}{kT} \right). \quad (\text{III}, 54)$$

Сопоставление этих двух уравнений и приводит к

соотношению Эйнштейна

$$\frac{u}{D} = \frac{q}{kT}. \quad (\text{III}, 55)$$

Для того чтобы получить это соотношение в форме (III, 43), следует левую и правую части умножить на  $Nq$ , где  $N$  — концентрация носителей тока, а  $q$  — их заряд.

Соотношение Эйнштейна справедливо для любой равновесной системы заряженных частиц, распределение концентрации которых соответствует статистике Больцмана.

Экспериментальные данные, полученные за последнее время при исследовании ионной проводимости и самодиффузии в полярных кристаллах показали, что в ряде случаев соотношение Эйнштейна не выполняется (см., например, [10]). Одной из возможных причин этого является возникновение в полярных кристаллах нейтральных комплексов (см. § 4), которые принимают участие в диффузии, но не в проводимости. Соотношение Эйнштейна не будет выполняться и в случае обменного или кольцевого механизма диффузии в полярных кристаллах, так как при обмене местами положительных или отрицательных ионов не происходит переноса электрического заряда. Во всех таких случаях должно иметь место неравенство вида

$$\frac{\sigma}{D} < \frac{Nq^2}{kT}, \quad (\text{III}, 56)$$

которое и наблюдалось в отдельных исследованиях (см., например, [10]). Однако в некоторых исследованиях (см., например, [11]) наблюдалось отклонение от соотношения Эйнштейна в другую сторону, а именно:

$$\frac{\sigma}{D} > \frac{Nq^2}{kT}. \quad (\text{III}, 57)$$

В этом случае причиной отклонения может быть различие между внешним полем  $\mathcal{E}$ , приложенным к исследуемому образцу, и эффективным полем  $\mathcal{E}^*$ , действующим на перемещающиеся внутри образца ионы. Эффективное поле  $\mathcal{E}^*$  и внешнее  $\mathcal{E}$  (равное  $\frac{\varphi}{l}$ , где  $\varphi$  — разность потенциалов, приложенная к образцу,  $l$  — длина образца)

связаны между собой простой зависимостью

$$\mathcal{E}^* = \mathcal{E} (1 + \Delta). \quad (\text{III}, 58)$$

Считая заряженные частицы сферами с диэлектрической постоянной  $\kappa_1$ , которые находятся в однородной среде с диэлектрической постоянной  $\kappa_0$ , нетрудно показать (см. [12]), что

$$\Delta = \kappa_1 \frac{\kappa_0 - 1}{2\kappa_0 + \kappa_1}. \quad (\text{III}, 59)$$

Поскольку при вычислениях электропроводности  $\sigma$  (или подвижности  $u$ ) обычно пользуются величиной  $\mathcal{E}$  (а не  $\mathcal{E}^*$ ), то при этом получаются значения, завышенные в  $(1 + \Delta)$  раз. Поэтому для высокоомных полярных кристаллов (диэлектриков), где имеет место различие между  $\mathcal{E}$  и  $\mathcal{E}^*$ , соотношение Эйнштейна должно быть записано в виде

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{Nq^2}{kT} (1 + \Delta). \quad (\text{III}, 60)$$

Игнорирование этой поправки и приводит к наблюдающемуся на опыте неравенству (III,57).

Поляризационная поправка  $\Delta$  имеет различное значение в зависимости от механизма перемещения ионов. Так, в случае диффузии ионов по междоузлиям  $\kappa_1 \approx \kappa_0$  и  $\Delta > 1$ . При вакантном механизме перемещения ионов  $\kappa_1 = 1$ , и поэтому  $\Delta \approx 0,5$ . Отсюда вытекает одно важное обстоятельство: сопоставление экспериментальных значений  $\Delta_{\text{эксп}}$ , определенных по формуле (III,59), с вычисленными может служить критерием механизма диффузии в полярных кристаллах [12].

Маккомби и Лидиард [13] считают, что отклонение от соотношения Эйнштейна вида (III,57) может также иметь место в случае «щелевого» механизма диффузии, когда диффундирующий ион, перемещаясь по междоузлиям, выталкивает соседний ион из узла и занимает его место. Для коэффициента диффузии ионов по междоузлиям  $D_i$  соотношение Эйнштейна здесь будет точно выполняться. Однако измеряемый на опыте с помощью радиоактивных изотопов коэффициент диффузии  $D \neq D_i$ . Можно показать (см. [13]), что эти два коэффициента связаны между

собой соотношением

$$D = \frac{1}{2} (1 + \cos \theta) \frac{N_i}{N} D_i, \quad (\text{III}, 61)$$

здесь  $\theta$  — угол между направлением двух последовательных скачков ионов, когда один из них переходит из междоузлия в узел, выталкивая имевшийся там ион в соседнее междоузлие,  $N_i$  и  $N$  — соответственно концентрация ионов в междоузлиях и общее число узлов. Поскольку в переносе электричества принимают участие только «междоузельные» ионы, то

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{\sigma}{D_i} 2(1 + \cos \theta)^{-1} \frac{N}{N_i}; \quad (\text{III}, 62)$$

используя соотношение  $\frac{\sigma}{D_i} = \frac{N_i q^2}{kT}$ , которое справедливо для «междоузельных» ионов, получаем

$$\frac{\sigma}{D} = 2 \frac{N q^2}{kT} (1 + \cos \theta)^{-1}. \quad (\text{III}, 62a)$$

По оценке [10]  $\cos \theta \approx -0,33$ . Отсюда

$$\frac{\sigma}{D} \approx 3 \frac{N q^2}{kT}. \quad (\text{III}, 62b)$$

Таким образом, если диффузия осуществляется по «щелевому» механизму, отношение  $\sigma/D$  в три раза больше, чем это следует из соотношения Эйнштейна. Сопоставление экспериментальных данных с вычисленными поправками к соотношению Эйнштейна и в этом случае может также служить критерием механизма диффузии в полярных кристаллах.

### § 6. К вопросу об аномальной скорости диффузии некоторых примесей в германии и кремнии. (Взаимосвязь диффузии с растворимостью)

Выполненные за последние годы исследования процессов диффузии примесей в германии и кремнии показали, что здесь существует резкое различие в значениях коэффициентов диффузии для примесных элементов III—V групп и соответственно примесных элементов I и VIII групп периодической системы Менделеева. При этом для эле-

ментов I и VIII групп характерны аномально большие скорости диффузии, приближающиеся к скорости диффузии в жидкостях. Коэффициенты диффузии этих элементов в германии и кремнии на 6—7 порядков превосходят соответствующие значения для коэффициентов диффузии элементов III—V групп (см. гл. VI и VII).

С другой стороны, эти две группы примесных элементов резко различаются также и по значениям растворимости в германии и кремнии (см. гл. XI). Те примесные элементы, которые обладают аномально большой скоростью диффузии, имеют предельно малую растворимость в германии и кремнии.

Такая корреляция между скоростью диффузии и растворимостью наблюдалась ранее также для металлов и отнюдь не является случайной. Она обусловлена тем, что как диффузия, так и растворимость в конечном счете определяются одними и теми же факторами: концентрацией вакансий и энергией связи примесных атомов в этих вакансиях. При данной температуре кристалла (которая определяет концентрацию вакансий) состояние чужеродных (примесных) атомов в вакантных узлах кристалла будет тем устойчивее, а коэффициент диффузии тем меньше, чем больше их энергия связи, иначе — чем глубже потенциальные ямы, в которых находятся эти чужеродные атомы. С другой стороны, этот же фактор определяет и растворимость чужеродных атомов в вакантных узлах кристалла: чем больше энергия связи между чужеродными атомами и вакантными узлами, тем больше и вероятность оккупации этих узлов, а следовательно, и больше растворимость. Поэтому для выяснения причин аномально большой скорости диффузии в германии и кремнии элементов I и VIII групп достаточно рассмотреть причины их малой растворимости в кремнии и германии.

Как известно (подробнее см. гл. XI), помимо соблюдения «благоприятного» объемного фактора, необходимым условием образования твердых растворов замещения является наличие у замещающих атомов валентных электронов в таких же квантовых состояниях, как и у атомов основной решетки (см., например, 13). В кристаллах кремния и германия ковалентная тетраэдрическая связь

осуществляется посредством  $sp^3$ -электронов. При этом основную роль в образовании ковалентной связи здесь играют  $p$ -электроны. Следовательно, для того чтобы примесные элементы могли образовать в кремнии и германии стабильные твердые растворы замещения, их атомы должны обладать валентными электронами на  $s$ - и  $p$ -орбитах.

В табл. 6а приводятся электронные конфигурации атомов кремния и германия и атомов рассмотренных выше элементов III, V, и I, VIII групп периодической системы Менделеева.

Таблица 6а

Электронные конфигурации атомов кремния, германия и атомов элементов III—V и I, VIII групп

Элементы III—V групп	Элементы I—VIII групп
Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	Li: $1s^2 2s^1$
Ge: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$	Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 3d^{10} 4s^1$
B: $1s^2 2s^2 2p^1$	Ag: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$
Ga: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	Au: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$
In: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
As: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$	Ni: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Sb: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$	

Как видно из таблицы, у элементов I и VIII групп в отличие от элементов III и V групп совершенно отсутствуют  $p$ -электроны, обуславливающие основную связь, в кристаллической решетке германия. С другой стороны, разность электроотрицательностей этих элементов и кремния и германия невелика. Следовательно, ионная связь здесь играет также незначительную роль. Все это способствует неустойчивому состоянию атомов I и VIII групп в узлах кристаллической решетки кремния и германия, что приводит к их малой растворимости и большой скорости диффузии.

Таким образом, аномально большая скорость диффузии и малая растворимость в кремнии и германии элементов I и VIII групп вызвана существенным различием в электронной конфигурации валентных оболочек атомов этих элементов и атомов кремния и германия. Для элементов III—V групп это различие менее существенно, и поэтому им присуща большая растворимость и малая скорость диффузии в германии.

Изложенные здесь соображения справедливы также и для других полупроводников и могут служить критерием для подбора быстро или медленно диффундирующих примесей в полупроводниковых материалах [14]. Однако при этом следует также учитывать и значения электроотрицательностей атомов растворителя и растворенного вещества. При большой разности электроотрицательностей из-за ионной связи будет возникать новая фаза, что приведет к иному характеру диффузии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Reiss, C. Fuller and F. Morin, *BSTI* 35, 3, 536 (1956).
  2. M. Valenta and C. Ramasastry, *Phys. Rev.* 106, 1 (1957).
  3. A. Swalin, *J. Appl. Phys.* 29, 4, 670 (1958).
  4. J. Friedel, *Phil. Mag.* 46, 514 (1955).
  5. Б. И. Болтакс, *ЖТФ* 25, 2, 457 (1956).
  6. W. Nernst, *Zs. Phys. Chem.* 2, 613 (1888).
  7. A. Einstein, *Ann. Phys.* 4, 549 (1905). (См. сборник статей А. Эйнштейна и М. Смолуховского «Броуновское движение», ОНТИ (1934)).
  8. Stasiv und I. Teltow, *Ann. Phys.* 1, 261 (1947).
  9. A. Lidiard, *Phil. Mag.* 46, 379, 815 (1955).  
A. Lidiard, *Phil. Mag.* 46, 382, 1218 (1955).
  10. M. Chemla, *Ann. Phys.* № 11—12, 959 (1956).
  11. W. Dale Compton, *Phys. Rev.* 101, 3, 1209 (1955).
  12. E. Katz, *Phys. Rev.* 99, 4, 1334 (1955).
  13. C. Mc. Combie, A. Lidiard, *Phys. Rev.* 101, 3, 1210 (1955).
  14. Б. И. Болтакс, *ЖТФ* 28, 996 (1958).
-



## Г Л А В А IV

### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ

#### § 1. Введение

Основой математической теории диффузии являются дифференциальные уравнения Фика (см. Введение), описывающие процессы диффузионного переноса вещества.

В настоящей главе мы ограничимся рассмотрением одномерной диффузии в изотропной среде.

Если коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффундирующих частиц, то уравнения Фика, как уже указывалось выше, могут быть записаны в следующем виде:

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x}, \quad (\text{IV}, 1)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \quad (\text{IV}, 2)$$

Первое уравнение описывает скорость проникновения диффундирующего вещества через единичную площадку поверхности при стационарном состоянии потока. Второе — процесс накопления диффундирующего вещества в различных точках среды как функцию времени.

При изготовлении полупроводниковых приборов, а также в практике физических исследований обычно встречаются две группы диффузионных задач.

В первой из них по заранее известному коэффициенту диффузии необходимо определить (при заданных начальных и граничных условиях опыта) те или иные диффузионные характеристики. Такими характеристиками могут быть: а) концентрация диффундирующего вещества, б) поток вещества через какую-либо поверхность, в) количество

вещества, проникшего в тело за известное время  $t$  или же вышедшего из него, и т. д.

Во второй группе задач коэффициент диффузии заранее неизвестен, и его необходимо определить (при заданных начальном и граничных условиях опыта) из известных диффузионных характеристик.

Настоящая глава посвящена первой из двух указанных групп задач. В ней приводятся решения уравнения (IV, 2) для некоторых случаев диффузии в неограниченных, полуограниченных и ограниченных телах, а также решения ряда задач для диффузии в поле внешних сил. В последнем параграфе коротко рассматривается решение диффузионного уравнения для того случая, когда коэффициент диффузии зависит от концентрации диффундирующего вещества.

Решение диффузионного уравнения для других частных случаев можно найти в специальных монографиях (см., например, [1—3])\*. Вторая группа задач — определение коэффициента диффузии из известных диффузионных характеристик — рассматривается в главе V.

## § 2. Общее решение уравнения диффузии в случае неограниченного тела

Рассмотрим неограниченное тело с заданным начальным распределением концентраций

$$N(x, 0) = f(x). \quad (\text{IV}, 3)$$

Считая коэффициент диффузии не зависящим от концентрации, будем искать частное решение уравнения (IV, 2) для такого тела методом разделения переменных в виде произведения двух функций  $T$  и  $X$ , из которых первая зависит только от времени а вторая — только от координаты:

$$N(x, t) = T(t) \cdot X(x).$$

Подставляя это выражение в (IV, 2), получим

$$X \frac{dT}{dt} = DT \frac{d^2 X}{dx^2},$$

---

\*) Приведенный в этой главе математический анализ выполнен Р. Ш. Малковичем.

ИЛИ

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2}.$$

Нетрудно видеть, что левая часть этого равенства совершенно не зависит от  $x$ , а правая часть — от  $t$ . Но это может иметь место лишь в том случае, когда обе части этого равенства тождественно равны некоторой постоянной величине, которую мы обозначим через  $-\lambda^2$ \*). Решая оба дифференциальных уравнения  $\frac{dT}{T} = -\lambda^2 D dt$  и  $\frac{d^2X}{dx^2} = -\lambda^2 X$ , получим

$$T(t) = \gamma e^{-\lambda^2 D t} \quad \text{и} \quad X(x) = \alpha \cos \lambda x + \beta \sin \lambda x,$$

причем постоянные  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  могут зависеть от параметра  $\lambda$ . Таким образом,

$$N(x, t) \gamma e^{-\lambda^2 D t} (\alpha \cos \lambda x + \beta \sin \lambda x) = \\ = e^{-\lambda^2 D t} [A(\lambda) \cos \lambda x + B(\lambda) \sin \lambda x], \quad (\text{IV}, 4)$$

где  $A = \alpha \gamma$ ,  $B = \beta \gamma$ .

Общее решение линейного уравнения (IV,2) можно представить в виде суммы частных решений (IV,4):

$$N(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\lambda_m^2 D t} [A(\lambda_m) \cos \lambda_m x + B(\lambda_m) \sin \lambda_m x]. \quad (\text{IV}, 5)$$

Так как в случае неограниченного тела параметр  $\lambda$  остается совершенно произвольным, естественно заменить сумму по отдельным значениям  $\lambda$  интегралом, взятым по параметру  $\lambda$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ :

$$N(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2 D t} [A(\lambda) \cos \lambda x + B(\lambda) \sin \lambda x] d\lambda. \quad (\text{IV}, 6)$$

Для определения функций  $A(\lambda)$  и  $B(\lambda)$  воспользуемся

---

\*) Указанная постоянная величина обязательно должна быть отрицательной. В противном случае функция  $T(t) = \gamma \exp(\lambda^2 D t)$ , являющаяся решением уравнения  $\frac{dT}{T} = \lambda^2 D dt$  неограниченно возрастала бы со временем, а тем самым неограниченно возрастала бы со временем и концентрация диффундирующего вещества  $N(x, t)$ .

начальным условием (IV,3)

$$N(x, 0) = f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} [A(\lambda) \cos \lambda x + B(\lambda) \sin \lambda x] d\lambda, \quad (\text{IV},7)$$

а также интегральной теоремой Фурье для функции  $f(x)$ :

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \cos \lambda (\xi - x) d\xi \right] d\lambda = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \left[ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \cos \lambda \xi d\xi \right] \cos \lambda x + \right. \\ &\quad \left. + \left[ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \sin \lambda \xi d\xi \right] \sin \lambda x \right\} d\lambda. \quad (\text{IV},8) \end{aligned}$$

Сравнивая (IV,7) и (IV,8), находим

$$A(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \cos \lambda \xi d\xi, \quad B(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \sin \lambda \xi d\xi.$$

Подставив в (IV,6) выражения для  $A(\lambda)$  и  $B(\lambda)$ , получим

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2 Dt} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) [\cos \lambda \xi \cos \lambda x + \right. \\ &\quad \left. + \sin \lambda \xi \sin \lambda x] d\xi \right\} d\lambda = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2 Dt} \cos \lambda (\xi - x) d\lambda \right] d\xi. \end{aligned}$$

Интеграл в квадратных скобках равен  $\sqrt{\frac{\pi}{Dt}} \cdot e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}}$ ,

так что формула (IV,6) окончательно принимает вид

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi, \quad (\text{IV},9)$$

причем, согласно (IV,3),  $f(\xi) = N(\xi, 0)$ .

Формула (IV,9) является общим решением уравнения диффузии (IV,2) для изотропного неограниченного тела.

### § 3. Частные случаи решения уравнения диффузии для неограниченного тела

а) Диффузия из бесконечно тонкого слоя.

Выделим некоторую точку  $a$ , для которой в окрестности  $(a-h, a+h)$  в момент времени  $t=0$  функция  $f(x)$  (начальное распределение концентраций) имеет постоянное значение  $N_0$ , а за пределами окрестности обращается в нуль. Количество вещества  $Q$  в указанном интервале расстояний будет, следовательно, равно  $N_0 \cdot 2h$ . Чтобы найти распределение концентраций в любой последующий момент времени  $t$ , обратимся к общему решению (IV,9), которое дает

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{a-h}^{a+h} N_0 e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{a-h}^{a+h} e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi,$$

где  $\xi$  — точка в интервале  $(a-h, a+h)$ . (Интегрирование производится от  $(a-h)$  до  $(a+h)$ , поскольку всюду за пределами этого интервала, согласно сказанному выше,  $f(\xi) = 0$ .) Учитывая, что  $N_0 \cdot 2h = Q$ , получим

$$N(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \frac{1}{2h} \int_{a-h}^{a+h} e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi.$$

По теореме о среднем

$$\frac{1}{2h} \int_{a-h}^{a+h} e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi = \frac{1}{2h} e^{-\frac{(\theta h-x)^2}{4Dt}} 2h = e^{-\frac{(\theta h-x)^2}{4Dt}},$$

где  $-1 < \theta < 1$ .

Таким образом,

$$N(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(\theta h-x)^2}{4Dt}}.$$

Устремим теперь  $h$  к нулю, т. е. будем считать, что одно и то же количество вещества распределяется при  $t=0$  на

все более и более узком участке и в пределе концентрируется в точке  $a$  неограниченного тела. Тогда начальное распределение концентраций будет иметь в пределе характер дельта-функций, т. е. концентрация будет обращаться в нуль для всех  $x \neq a$  и в бесконечность при  $x = a$ , притом так, что

$$\frac{1}{Q} \int_{a-h}^{a+h} f(x) dx = 1.$$

Таким образом, мы получим в точке  $a$  мгновенный источник вещества, который даст при  $t > 0$  распределение концентраций в виде\*)

$$N(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(a-x)^2}{4Dt}}. \quad (\text{IV}, 10)$$

Такой мгновенный источник обычно называют бесконечно тонким слоем. Если  $N(x, t)$  представляет собой количество диффундирующего вещества (в соответствующих единицах: граммах, грамм-молекулах, атомах и т. д.) в  $1 \text{ см}^3$  объема, то, как нетрудно заметить,  $Q$  есть количество вещества (в тех же единицах), приходящееся на  $1 \text{ см}^2$  площади поперечного сечения источника. Для простоты примем  $a=0$  (что аналогично сдвигу начала координат на величину  $a$ ), тогда

$$N(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (\text{IV}, 11)$$

Зависимость  $N(x, t)$  от  $x$ , как показывает это выражение, дается множителем  $e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$ . Функция эта — четная, т. е.

$$e^{-\frac{(+x)^2}{4Dt}} = e^{-\frac{(-x)^2}{4Dt}},$$

следовательно, бесконечно тонкий слой дает в любой момент времени симметричное распределение концентраций. По мере удаления точки наблюдения от источника

---

\*) При этом считается, что в любой сколь угодно малый момент времени все диффундирующее вещество способно полностью раствориться в объеме тела.

величина функции  $e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$ , а значит, и концентрация  $N(x, t)$ , падает, стремясь к нулю при  $x \rightarrow \pm \infty$ .

Максимального своего значения концентрация достигает при  $x = 0$ . Со временем начальное распределение, имеющее характер дельта-функции, постепенно расплывается

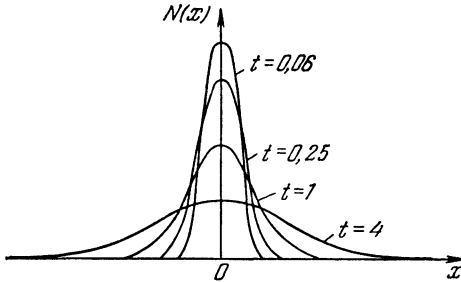


Рис. 29. Диффузия из бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело.

(рис. 29), оставаясь симметричным относительно  $x=0$ . При этом величина максимума кривой распределения

$$N_m = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (\text{IV}, 12)$$

понижается пропорционально корню квадратному из времени.

б) *Диффузия из слоя конечной толщины.*

Пусть начальное распределение концентраций таково, что всюду  $N(x, 0) = 0$ , кроме области  $(-h, +h)$ , где  $N(x, 0) = N_0 = \text{const}$ . Тогда

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} N_0 e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi = \\ &= \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-h}^{+h} e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{N_0}{2} \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz + \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right) = \\
 &= \frac{N_0}{2} \left( \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (\text{IV}, 13)
 \end{aligned}$$

где  $\operatorname{erf} y$  означает функцию ошибок (error function, erf) Гаусса\*):

$$\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-z^2} dz. \quad (\text{IV}, 14)$$

Из графика функции  $N(x, t)$  (рис. 30) непосредственно видно, что при  $t = \infty$  концентрация всюду обращается в нуль ( $\operatorname{erf} 0 = 0$ ), так как конечное количество вещества  $Q = 2N_0h$  распространяется по бесконечной области.

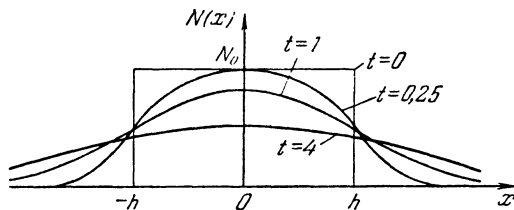


Рис. 30. Диффузия из слоя конечной толщины в неограниченное тело.

При  $h \rightarrow 0$  распределение (IV, 13) переходит в распределение для уже рассмотренного случая диффузии из бесконечно тонкого слоя.

в) *Диффузия из полубесконечного пространства.*

Пусть начальное распределение концентраций в неограниченном теле задано таким образом, что для всех абсцисс, меньших нуля,  $N(x, 0) = \text{const} = N_0$ , а для всех абсцисс, больших нуля,  $N(x, 0) = 0$ . Разбивая интеграл в формуле (IV, 9) на два интеграла: от  $-\infty$  до нуля

\*) Для функции ошибок, как это нетрудно показать пользуясь (IV, 14), справедливы следующие соотношения:

$$\operatorname{erf}(-y) = -\operatorname{erf} y; \quad \operatorname{erf} 0 = 0; \quad \operatorname{erf} \infty = 1.$$



и от нуля до  $+\infty$ , получаем

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[ \int_{-\infty}^0 f(\xi) e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi + \int_0^{\infty} f(\xi) e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi \right].$$

Второй интеграл обращается в нуль, ибо, согласно условию, для  $\xi > 0$ ,  $f(\xi) = 0$ . Поэтому

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^0 e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi = \\ &= \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz (-2\sqrt{Dt}) = \\ &= \frac{N_0}{\sqrt{\pi}} \left( \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz - \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right) = \frac{N_0}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \end{aligned} \quad (\text{IV}, 15)$$

так как  $\int_0^{\infty} e^{-z^2} dz = \sqrt{\pi}$ . График функции (IV,15) показан на рис. 31.

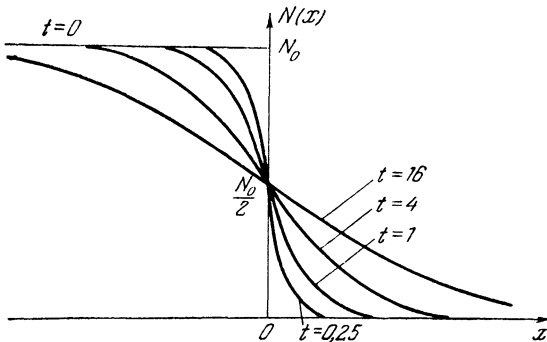


Рис. 31. Диффузия из полубесконечного пространства.

Интересно отметить, что для всех  $t > 0$  концентрация в плоскости раздела (плоскость  $x=0$ ) постоянна и составляет половину  $N_0$ .

#### § 4. Решение уравнения диффузии для полуограниченного тела

а) *Общее решение.*

Под полуограниченным телом будем понимать такое тело, которое с одной стороны ограничено плоскостью  $x=0$ , а с другой стороны простирается в бесконечность. Как и ранее, будем считать тело изотропным, а коэффициент диффузии не зависящим от концентрации.

Непосредственно использовать решение (IV,9), справедливое для неограниченного тела, мы в данном случае не можем; однако существует искусственный прием, допускающий сведение задачи для полуограниченного тела к уже рассмотренной выше задаче для неограниченного тела.

Продолжим начальное условие за пределы граничной плоскости, т. е. в отрицательное полупространство, и будем считать, что это условие имеет вид какой-то пока нам неизвестной функции  $N_1(x, 0)$  ( $x < 0$ ). Тогда можно воспользоваться готовой формулой (IV,9) и записать:

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi, \text{ где } f(\xi) =$$

$$= \begin{cases} N(\xi, 0) & \text{для } \xi > 0 \\ N_1(\xi, 0) & \text{для } \xi < 0. \end{cases}$$

Разбивая интеграл на два, получим:

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[ \int_{-\infty}^0 N_1(\xi, 0) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi + \right. \\ \left. + \int_0^{\infty} N(\xi, 0) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \right].$$

В первом интеграле сделаем замену переменной интегрирования:  $y = -\xi$ . Тогда

$$\int_{-\infty}^0 N_1(\xi, 0) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi = - \int_0^{\infty} N_1(-y, 0) e^{-\frac{(-y-x)^2}{4Dt}} dy =$$

$$= \int_0^{\infty} N_1(-y, 0) e^{-\frac{(x+y)^2}{4Dt}} dy.$$

Вновь заменяя  $y$  на  $-\xi$ , получим:

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[ \int_0^{\infty} N_1(-\xi, 0) e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4Dt}} d\xi + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{\infty} N(\xi, 0) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi \right] = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \left[ N(\xi, 0) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} + N_1(-\xi, 0) e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4Dt}} \right] d\xi. \end{aligned} \quad (\text{IV}, 16)$$

Аналогично тому, как формула (IV,9) является общим решением уравнения диффузии для неограниченного тела, выражение (IV,16) является общим решением уравнения диффузии для полуограниченного тела. В нем имеется, однако, неизвестная нам функция  $N_1(-\xi, 0)$ , определить которую мы можем, используя соответствующее граничное условие. Рассмотрим несколько примеров.

б) Диффузия в полуограниченном теле с отражающей границей.

Пусть поток вещества через границу  $x=0$  отсутствует. Будем впредь называть такие границы, не проницаемые для вещества, отражающими границами. Обратимся к формуле (IV,16) и найдем  $N_1(-\xi, 0)$ , используя в качестве граничного условия отсутствие потока

$$j(x, t)|_{x=0} = -D \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0.$$

Дифференцируя (IV,16) по  $x$ , имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} &= \frac{1}{2Dt} \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \left[ (\xi-x) N(\xi, 0) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} - \right. \\ &\quad \left. - (\xi+x) N_1(-\xi, 0) e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4Dt}} \right] d\xi. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \frac{1}{2Dt} \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \left[ N(\xi, 0) - \right. \\ &\quad \left. - N_1(\xi, 0) \right] \xi e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi = 0. \end{aligned}$$

Поскольку это равенство выполняется для всех  $t$ , то

$$N(\xi, 0) - N_1(-\xi, 0) = 0 \quad \text{и} \quad N_1(-\xi, 0) = N(\xi, 0).$$

Таким образом, используя граничное условие  $j(x, t)|_{x=0} = 0$ , нам удалось определить функцию  $N_1(-\xi, 0)$ . Следовательно, концентрация  $N(x, t)$  будет равна

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} N(\xi, 0) \left[ e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4Dt}} \right] d\xi. \quad (\text{IV}, 17)$$

Формула (IV,17) является общим решением уравнения диффузии для полуограниченного тела с отражающей границей.

в) Диффузия из конечного слоя в полуограниченное тело с отражающей границей.

Пусть начальное распределение концентраций задано в виде

$$N(x, 0) = \begin{cases} N_0 & \text{для } 0 \leq x \leq h, \\ 0 & \text{для } h \leq x \leq \infty. \end{cases}$$

Тогда из формулы (IV,17) следует

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^h \left[ e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4Dt}} \right] d\xi = \\ &= \frac{N_0}{2} \left( \operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (\text{IV}, 18) \end{aligned}$$

Соответствующий график приведен на рис. 32.

г) Диффузия из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное тело с отражающей границей.

Устремляя в формуле (IV,18)  $h$  к нулю, получим формулу для диффузии из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное тело. Учтя, что  $N_0 h = Q$ , где  $Q$  — количество вещества в слое (отнесенное к единице площади слоя), имеем

$$\lim_{h \rightarrow 0} N(x, t) = \frac{Q}{2} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}}{h} = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (\text{IV}, 19)$$

Эта формула отличается от (IV,11) лишь отсутствием множителя 2 в знаменателе и может быть непосредственно получена из (IV,11), если учесть симметрию функции (IV,11).

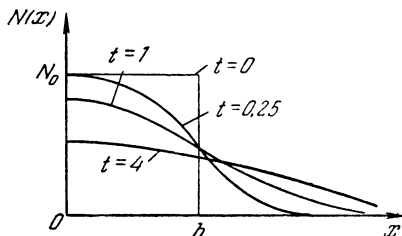


Рис. 32. Диффузия из слоя конечной толщины в полуограниченное тело.

Для распределения, описываемого формулой (IV,19), справедливы соответствующие замечания, которые были сделаны в § 3 а относительно распределения (IV,11) (при учете того, что в рассматриваемом случае  $x > 0$ ). Следует отметить, что так как поток вещества через плоскость  $x=0$  отсутствует, то в любой момент времени  $t > 0$  диффундирующее вещество не поступает в тело извне, а целиком уже находится в объеме. Но так как в реальных системах растворимость диффундирующего вещества, как правило, ограничена, то вещество продолжает поступать в диффузионную зону (т. е. в тело) и при  $t \neq 0$ . Таким образом, условие  $j(x, t)|_{x=0} = 0$  при этом нарушается, — количество вещества в диффузионной зоне меняется со временем, а не остается постоянным.

Поток вещества через плоскость  $x=0$  играет роль в основном в первые моменты диффузии. С течением времени реальный источник вещества (слой конечных размеров, нанесенный на поверхность) постепенно иссякает, и распределение концентраций все более приближается к идеальному, описываемому формулой (IV,19) и соответствующему диффузии из гипотетического бесконечно тонкого слоя.

Для распределения, описываемого формулой (IV,19), справедливы соответствующие замечания, которые были сделаны в § 3 а относительно распределения (IV,11) (при учете того, что в рассматриваемом случае  $x > 0$ ). Следует

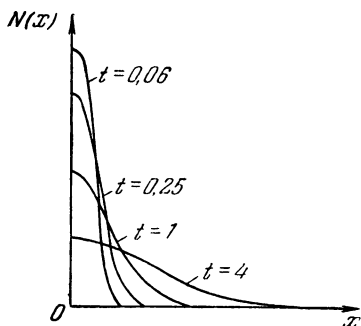


Рис. 33. Диффузия из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное тело.

Распределение концентраций при диффузии из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное тело представлено на рис. 33.

д) *Диффузия в полуограниченном теле со связывающей границей.*

Пусть начальное распределение концентраций имеет вид  $N(x, 0)$ , а на границе тела  $x=0$  концентрация в любой момент времени  $t>0$  равна нулю (такие границы будем впредь называть связывающими). Тогда из (IV,16) имеем

$$N(0, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} [N(\xi, 0) + N_1(-\xi, 0)] e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi = 0.$$

Поскольку это равенство справедливо для всех  $t$ , то

$$N_1(-\xi, 0) = -N(\xi, 0).$$

Подставляя это значение  $N_1(-\xi, 0)$  в (IV,16), находим

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} N(\xi, 0) \left[ e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4Dt}} \right] d\xi. \quad (\text{IV},20)$$

Формула (IV,20) является общим решением уравнения диффузии для полуограниченного тела со связывающей границей.

е) *Случай равномерного распределения.*

Пусть в начальный момент времени диффундирующее вещество равномерно распределено по объему, т. е.  $N(x, 0) = \text{const} = N_0$ . Тогда выражение (IV,20) принимает вид

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \left[ e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4Dt}} \right] d\xi = N_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (\text{IV},21)$$

График этой функции представлен на рис. 34.

Подобного рода задачи встречаются при исследовании испарения вещества из предварительно насыщенного тела, а также в случае связывания вещества каким-либо геттером, находящимся на поверхности тела.

ж) *Диффузия из постоянного источника.*

Пусть в полуограниченное тело через плоскость  $x=0$  проникает извне диффундирующее вещество, причем на границе тела поддерживается постоянная, не завися-

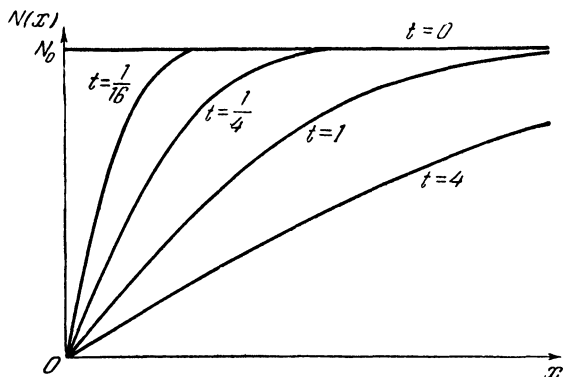


Рис. 34. Диффузия из полуограниченного тела со связывающей границей.

щая от времени концентрация  $N_0$ ; пусть начальная концентрация равна нулю для всех  $x$ , то есть

$$N(0, t)|_{t \neq 0} = N_0; \quad N(x, 0) = 0. \quad (\text{IV}, 22)$$

Сформулированную в таком виде задачу целесообразно свести к уже рассмотренной задаче об испарении примеси из полуограниченного тела. Для этого следует найти такую функцию  $\tilde{N}(x, t)$ , которая удовлетворяла бы уравнению  $\frac{\partial \tilde{N}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \tilde{N}}{\partial x^2}$  и, кроме того, обращалась бы в нуль на границе тела. Нетрудно видеть, что такой функцией является

$$\tilde{N}(x, t) = N_0 - N(x, t), \quad (\text{IV}, 23)$$

(при этом  $\tilde{N}(0, t) = 0$ ). Так как искомая концентрация  $N(x, t)$  удовлетворяет уравнению диффузии, то и  $\tilde{N}(x, t)$  будет удовлетворять ему. Поэтому, воспользовавшись формулой (IV,20), запишем:

$$\tilde{N}(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \tilde{N}(\xi, 0) \left[ e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4Dt}} \right] d\xi.$$

Начальное условие для  $\tilde{N}(x, t)$  найдем из (IV,22) и (IV,23)

$$\tilde{N}(\xi, 0) = N_0 - N(\xi, 0) = N_0.$$

Следовательно,

$$\tilde{N}(x, t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty \left[ e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4Dt}} \right] d\xi = N_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}},$$

откуда в силу (IV,23)

$$N(x, t) = N_0 - \tilde{N}(x, t) = N_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)^* \quad (\text{IV.24})$$

Формула (IV,24) описывает распределение концентраций, которое устанавливается в полуограниченном теле при диффузии в него примеси из паровой фазы. При этом предполагается, что количество примеси, попадающей в плоскость  $x=0$ , достаточно для того, чтобы поддерживать в этой плоскости постоянное значение концентрации  $N_0$  (\*\*).

График, построенный согласно формуле (IV,24), представлен на рис. 35. Непосредственно видно, что решение

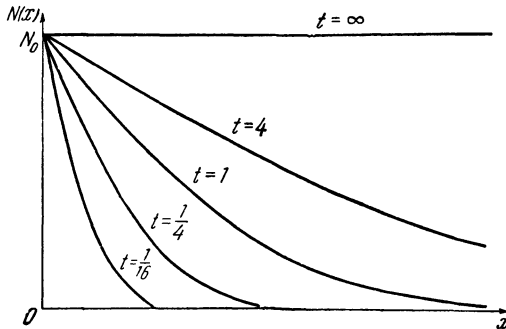


Рис. 35. Диффузия из постоянного источника в полуограниченное тело.

уравнения диффузии, описываемое формулой, удовлетворяет начальному и граничному условиям задачи и обра-

\*) В английской и американской литературе функцию  $1 - \operatorname{erf} y$  обозначают  $\operatorname{erfc} y$  (error function complement, т. е. дополнение функции ошибок до единицы).

\*\*) С физической точки зрения  $N_0$  не может превышать величины растворимости диффундирующего вещества в растворителе.



щается на бесконечности в нуль. При  $t = \infty$   $N(x, t) = \text{const} = N_0$ . Найдем поток вещества в объем тела через плоскость  $x=0$ .

$$j(x, t)|_{x=0} = -D \left. \frac{\partial N}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{DN_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \Big|_{x=0} = N_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (\text{IV}, 25)$$

Как показывает полученное выражение, поток максимален в первые моменты диффузии и обращается в нуль при  $t = \infty$ . Количество вещества, проникшего в тело за время  $t$  (от момента начала диффузии), равно

$$Q = \int_0^t j(x, t) dt = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}} 2 \sqrt{Dt}. \quad (\text{IV}, 26)$$

Формула (IV,26) может быть использована для определения коэффициента диффузии, если известна величина  $N_0$ . Кроме того, зная независимо  $D$ , можно по этой формуле найти  $N_0$ .

### § 5. Решение уравнения диффузии для тела конечных размеров со связывающими границами

а) *Общее решение.*

В § 2 нами было получено общее решение уравнения (IV,2) для неограниченного тела в виде

$$N(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda^2 Dt} [A(\lambda) \cos \lambda x + B(\lambda) \sin \lambda x] d\lambda. \quad (\text{IV}, 6)$$

Поскольку в случае тела конечных размеров параметр  $\lambda$  не может принимать произвольных значений, а должен соответствовать заданным граничным условиям, то общее решение уравнения (IV,2) должно быть записано как сумма по всем допустимым значениям  $\lambda$ :

$$N(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\lambda_m^2 Dt} [A(\lambda_m) \cos \lambda_m x + B(\lambda_m) \sin \lambda_m x], \quad (\text{IV}, 5)$$

в которой  $A(\lambda_m)$ ,  $B(\lambda_m)$  и  $\lambda_m$  определяются начальными и граничными условиями соответствующей задачи.

Рассмотрим случай связывающих границ. Как и в § 4 д, связывающими будем считать такие границы, на которых концентрация диффундирующего вещества равна нулю в любой момент времени  $t > 0$ . Пусть имеется тело конечных размеров со связывающими границами  $x=0$  и  $x=l$ . Граничные условия запишем в виде

$$N(0, t) = N(l, t) = 0 \quad (t > 0). \quad (\text{IV}, 27)$$

Начальное же условие пусть описывается функцией  $N(x, 0)$ . Обратимся к граничным условиям (IV, 27). При  $x=0$  сумма (IV, 5) принимает значение

$$N(0, t) = \sum_{m=0}^{\infty} A(\lambda_m) e^{-\lambda_m^2 D t} = 0.$$

Так как это равенство соблюдается при всех значениях  $t$ , во  $A(\lambda_m) = 0$ . При  $x=l$

$$N(l, t) = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\lambda_m^2 D t} B(\lambda_m) \sin \lambda_m l = 0.$$

Но так как  $B(\lambda_m) \neq 0$  (иначе всегда  $N(x, t) = 0$ ), то

$$\lambda_m l = m\pi \quad \text{и} \quad \lambda_m = \frac{m\pi}{l},$$

где  $m$  — целое число. Таким образом, используя граничные условия, мы нашли значение двух параметров из трех:  $A(\lambda_m)$  и  $\lambda_m$ , так что сумма (IV, 5) равна

$$N(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} B\left(\frac{m\pi}{l}\right) \sin \frac{m\pi}{l} x e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 D t}. \quad (\text{IV}, 28)$$

Третий параметр найдем, обратившись к начальному условию  $N(x, 0)$ . Получим

$$N(x, 0) = \sum_{m=0}^{\infty} B\left(\frac{m\pi}{l}\right) \sin \frac{m\pi}{l} x, \quad 0 \leq x \leq l.$$

Умножим обе части этого равенства на  $\sin \frac{n\pi}{l} x$ , где  $n$  —

некоторое целое число, и проинтегрируем по  $x$  от 0 до  $l$ :

$$\int_0^l N(x, 0) \sin \frac{n\pi}{l} x dx = \sum_{m=0}^{\infty} B\left(\frac{m\pi}{l}\right) \int_0^l \sin \frac{m\pi}{l} x \sin \frac{n\pi}{l} x dx.$$

Представим произведение двух синусов следующим образом:

$$\sin \frac{m\pi}{l} x \sin \frac{n\pi}{l} x = \frac{1}{2} \left[ \cos(m-n) \frac{\pi}{l} x - \cos(m+n) \frac{\pi}{l} x \right].$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \int_0^l \sin \frac{m\pi}{l} x \sin \frac{n\pi}{l} x dx &= \\ &= \frac{1}{2} \int_0^l \cos(m-n) \frac{\pi}{l} x dx - \frac{1}{2} \int_0^l \cos(m+n) \frac{\pi}{l} x dx. \end{aligned}$$

Второй из этих интегралов равен нулю:

$$\frac{1}{2} \int_0^l \cos(m+n) \frac{\pi}{l} x dx = \frac{1}{2} \frac{l}{(m+n)\pi} \sin(m+n) \frac{\pi}{l} x \Big|_0^l = 0.$$

Первый интеграл, если  $m \neq n$ , тоже обратится в нуль. Если же  $m = n$ , то

$$\frac{1}{2} \int_0^l \cos(m-n) \frac{\pi}{l} x dx = \frac{l}{2}.$$

Итак,

$$\int_0^l N(x, 0) \sin \frac{n\pi}{l} x dx = B\left(\frac{n\pi}{l}\right) \frac{l}{2}$$

и

$$B\left(\frac{m\pi}{l}\right) = \frac{2}{l} \int_0^l N(x, 0) \sin \frac{m\pi}{l} x dx.$$

Подставляя найденное выражение для  $B\left(\frac{m\pi}{l}\right)$  в (IV,28), получаем окончательную формулу для распределения

концентраций в теле конечных размеров со связывающими границами

$$N(x, t) = \frac{2}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{m\pi}{l} x \int_0^l N(a, 0) \sin \frac{m\pi}{l} a da. \quad (\text{IV}, 29)$$

Перейдем к конкретным задачам.

б) *Случай равномерного начального распределения.* Пусть в момент времени  $t=0$  концентрация диффундирующего вещества была одинаковой во всех точках тела:

$$N(a, 0) = \text{const} = N_0,$$

тогда

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \frac{2}{l} N_0 \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{m\pi}{l} x \int_0^l \sin \frac{m\pi}{l} a da = \\ &= \frac{2}{\pi} N_0 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - (-1)^m}{m} e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{m\pi}{l} x. \end{aligned}$$

Так как при всех четных  $m$  разность  $1 - (-1)^m$  обращается в нуль, то в сумме останутся только члены с нечетным значением  $m$ . Обозначив это значение через  $2k+1$ , получим окончательную формулу для распределения концентраций в теле со связывающими границами, вначале равномерно насыщенном диффундирующим веществом:

$$N(x, t) = \frac{4}{\pi} N_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} e^{-\frac{(2k+1)^2}{l^2} \pi^2 Dt} \sin \frac{(2k+1)\pi}{l} x. \quad (\text{IV}, 30)$$

Ряд (IV,30) весьма быстро сходится, причем сходимость его тем лучше, чем больше  $t$ . При  $t > 4,5 \cdot 10^{-2} \frac{l^2}{D}$  можно ограничиться одним первым членом этой суммы, делая при этом ошибку, не превышающую одного процента:

$$N(x, t) = \frac{4}{\pi} N_0 e^{-\frac{\pi^2}{l^2} Dt} \sin \frac{\pi}{l} x. \quad (\text{IV}, 31)$$

Распределение концентраций, описываемое формулой (IV,30), представлено на рис. 36. Такое распределение устанавливается в теле, предварительно равномерно насыщенном диффундирующим веществом, которое затем покидает это тело либо за счет испарения (предполагается,

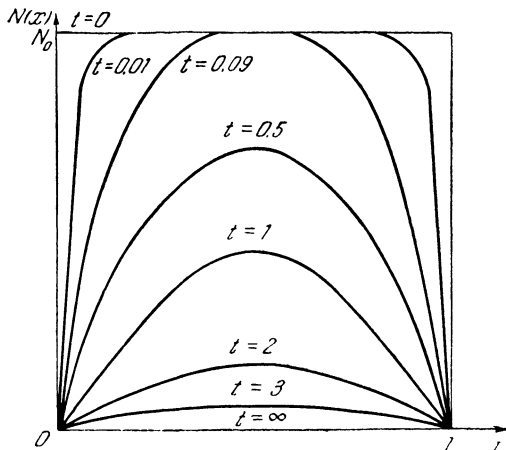


Рис. 36. Диффузия из тела конечных размеров со связывающими границами.

что количество вещества, испаряющегося из тела, определяется исключительно процессом диффузии), либо же за счет связывания на границе тела каким-либо геттером.

Определим количество вещества в таком теле в любой заданный момент времени (как и ранее, мы относим количество вещества к единице площади поперечного сечения):

$$\begin{aligned}
 Q &= \int_0^l N(x, t) dx = \\
 &= \frac{4}{\pi} N_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} e^{-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt} \int_0^l \sin \frac{(2k+1)}{l} \pi x dx = \\
 &= \frac{8}{\pi^2} N_0 l \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} e^{-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt}. \quad (\text{IV,32})
 \end{aligned}$$

в) Диффузия из бесконечно тонкого слоя.

Пусть диффузия в тело конечных размеров происходит из бесконечно тонкого слоя, расположенного для простоты в середине тела, т. е. в плоскости  $l/2$ . Количество вещества, приходящееся на единицу площади поперечного сечения слоя, обозначим, как и ранее, через  $Q$ . Запишем начальные и граничные условия:

$$N(x, 0) = 0 \quad \text{для } x \neq \frac{l}{2}; \quad N(0, t) = N(l, t) = 0.$$

Обращаясь к общему решению (IV, 29), найдем значение интеграла

$$\int_0^l N(\alpha, 0) \sin \frac{m\pi}{l} \alpha \, d\alpha.$$

Рассмотрим окрестность плоскости  $l/2$  с границами  $\frac{l}{2} - h$  и  $\frac{l}{2} + h$ . Пусть в указанном интервале расстояний в момент времени  $t=0$  концентрация вещества постоянна и равна  $N_0$ . Устремив ширину зоны  $2h$  к нулю и сохраняя количество вещества  $Q = N_0 2h$  в этой зоне постоянным, получим в пределе бесконечно тонкий слой. Так как для всех  $x > \frac{l}{2} + h$  и  $x < \frac{l}{2} - h$  концентрация  $N(\alpha, 0)$  равна нулю, то

$$\int_0^l N(\alpha, 0) \sin \frac{m\pi}{l} \alpha \, d\alpha = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{Q}{2h} \int_{\frac{l}{2}-h}^{\frac{l}{2}+h} \sin \frac{m\pi}{l} \alpha \, d\alpha = Q \sin \frac{m\pi}{2}.$$

Учитывая далее, что для всех четных значений  $m \sin \frac{m\pi}{2} = 0$ , имеем

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \frac{2Q}{l} \sum_{k=0}^{\infty} \sin \frac{(2k+1)\pi}{2} e^{-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt} \sin \frac{(2k+1)\pi}{l} x = \\ &= \frac{2Q}{l} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k e^{-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt} \sin \frac{(2k+1)\pi}{l} x. \quad (\text{IV, 33}) \end{aligned}$$

При достаточно большом значении  $t$  можно ограничиться

одним первым членом этой суммы и писать

$$N(x, t) = \frac{2Q}{l} e^{-\frac{\pi^2}{l^2} Dt} \sin \frac{\pi}{l} x. \quad (\text{IV}, 34)$$

Можно показать, что при этом ошибка не превосходит одного процента, если  $t \geq 6 \cdot 10^{-2} \frac{l^2}{D}$ . График для диффузии из бесконечно тонкого слоя в тело конечных размеров со связывающими границами приведен на рис. 37.

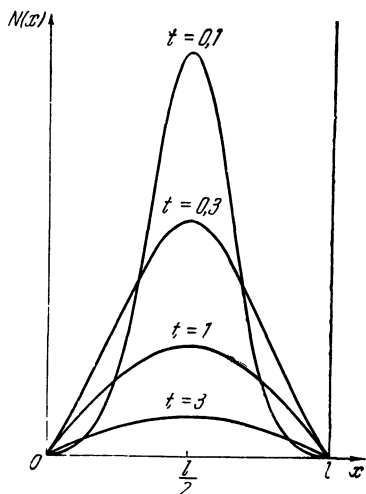


Рис. 37. Диффузия из бесконечно тонкого слоя в тело конечных размеров.

г) *Диффузия из постоянного источника.* Обратимся теперь к рассмотрению весьма важного в практическом отношении случая диффузии из постоянного источника (например, из паровой фазы). Будем считать, что диффундирующее вещество поступает в тело через обе границы ( $x=0$  и  $x=l$ ), на которых поддерживается некоторая постоянная, не зависящая от времени концентрация диффундирующего вещества  $N_0$  (под  $N_0$  мы можем понимать растворимость вещества в рассматриваемом теле). В начальный момент времени

концентрация вещества в теле пусть будет равна нулю.

Найдем такую функцию  $\tilde{N}(x, t)$ , которая была бы решением уравнения диффузии, а на обеих границах тела обращалась в нуль. Такому условию, как нетрудно видеть, удовлетворяет функция

$$\tilde{N}(x, t) = N_0 - N(x, t). \quad (\text{IV}, 35)$$

Запишем общее решение (IV, 29):

$$\tilde{N}(x, t) = \frac{2}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{m\pi}{l} x \int_0^l \tilde{N}(\alpha, 0) \sin \frac{m\pi}{l} \alpha d\alpha. \quad (\text{IV}, 36)$$

Согласно (IV,35), начальное условие имеет вид:  $\tilde{N}(\alpha, 0) = N_0$ , так что интеграл в формуле (IV,36) равен

$$\begin{aligned} \int_0^l \tilde{N}(\alpha, 0) \sin \frac{m\pi}{l} \alpha \, d\alpha &= \\ &= N_0 \int_0^l \sin \frac{m\pi}{l} \alpha \, d\alpha = \frac{N_0 l}{m\pi} (1 - \cos m\pi). \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \tilde{N}(x, t) &= \frac{2N_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 - \cos m\pi}{m} e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{m\pi}{l} x = \\ &= \frac{4N_0}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} e^{-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt} \sin \frac{(2k+1)\pi}{l} x, \end{aligned}$$

поскольку  $1 - \cos m\pi = 0$  для всех четных значений  $m$ . Учитывая (IV,35), получаем

$$N(x, t) = N_0 \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} e^{-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt} \sin \frac{(2k+1)\pi}{l} x \right]. \quad (\text{IV,37})$$

Соответствующий график (рис. 38) показывает распределение концентраций, отвечающее формуле (IV,37).

При  $t \rightarrow \infty$  сумма обращается в нуль и  $N(x, t) = N_0$ . Таким образом, по истечении достаточно длительного времени в теле устанавливается постоянная концентрация  $N_0$ . Найдем количество вещества, проникшего в тело ко времени  $t$ :

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^l N(x, t) \, dx = \\ &= N_0 l \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} e^{-\frac{(2k+1)^2}{l^2} \pi^2 Dt} \right]. \quad (\text{IV,38}) \end{aligned}$$



Можно показать, что при  $t > 4,5 \cdot 10^{-2} \frac{l^2}{D}$  вместо формулы (IV,37) достаточно использовать только первый член

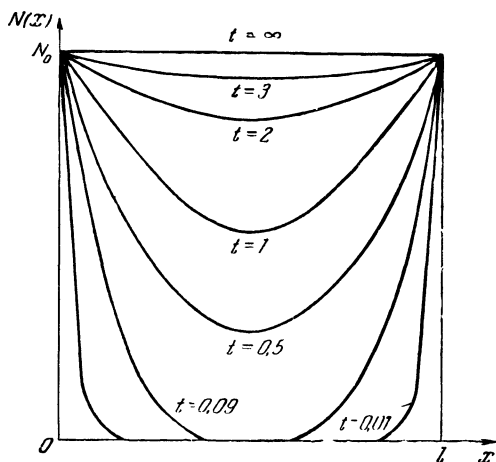


Рис. 38. Диффузия из постоянного источника в тело конечных размеров.

суммы

$$N(x, t) = N_0 \left( 1 - \frac{4}{\pi} e^{-\frac{\pi^2}{l^2} Dt} \sin \frac{\pi}{l} x \right).$$

При этом погрешность в  $N(x, t)$  не превосходит одного процента.

### § 6. Диффузия в поле внешних сил, или вынужденная диффузия

а) *Дифференциальное уравнение вынужденной диффузии.*  
Дифференциальное уравнение (IV,2) является справедливым лишь в случае свободной диффузии, т. е. когда перемещение диффундирующего вещества из одних мест пространства в другие определяется исключительно величиной и направлением градиента концентрации. Если же на диффундирующее вещество действует в процессе диффузии какая-то внешняя сила, то на диффузионный поток

вещества  $J_D$ , определяемый равенством (IV,1), будет накладываться поток, вызванный действием внешнего силового поля,  $J_v = N\bar{v}$  ( $\bar{v}$  — направленная скорость вещества, приобретаемая под влиянием поля). Суммарный поток вещества запишется следующим образом:

$$J = -D \frac{\partial N}{\partial x} + N\bar{v}.$$

Второй закон Фика в случае диффузии в поле внешних сил принимает вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - v \frac{\partial N}{\partial x}. \quad (\text{IV},39)$$

Воспользовавшись постановкой Смолуховского:

$$N(x, t) = e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2 t}{4D}} N^*(x, t), \quad (\text{IV},40)$$

уравнение вынужденной диффузии (IV,39) для функции  $N(x, t)$  можно свести к уравнению свободной диффузии для функции  $N^*(x, t)$ . Таким образом, найдя из уравнения

$$\frac{\partial N^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N^*}{\partial x^2} \quad (\text{IV},41)$$

функцию  $N^*(x, t)$ , мы можем, пользуясь соотношением (IV,40), определить вид интересующего нас распределения концентраций  $N(x, t)$ .

б) *Общее решение для неограниченного тела.*

Воспользовавшись (IV,40), напишем общее решение уравнения (IV,39) для неограниченного тела. Учитывая (IV,9), имеем

$$N^*(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} N^*(\xi, 0) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi,$$

где  $N^*(\xi, 0) = N^*(\xi, t)|_{t=0}$ . Согласно (IV,41),  $N^*(\xi, 0) = N(\xi, 0) e^{-\frac{v}{2D}\xi}$ , так что

$$N^*(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} N(\xi, 0) e^{-\frac{v}{2D}\xi - \frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi.$$

Отсюда для  $N(x, t)$  получим

$$N(x, t) = \frac{e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2t}{4D}}}{2\pi Dt} \int_{-\infty}^{+\infty} N(\xi, 0) e^{-\frac{v}{2D}\xi - \frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} N(\xi, 0) e^{-\frac{[\xi-(x-vt)]^2}{4Dt}} d\xi. \quad (\text{IV},42)$$

При  $v=0$  (IV,42) вновь переходит в (IV,9).

Таким образом, в случае неограниченного тела преобразование  $x \rightarrow x-vt$ , примененное к общему решению уравнения свободной диффузии, позволяет найти общее решение уравнения вынужденной диффузии. Рассмотрим несколько конкретных примеров.

в) *Вынужденная диффузия из слоя конечной толщины в неограниченном теле.*

Как и в § 3, б, начальное распределение концентраций таково, что всюду  $N(x, 0)=0$ , кроме области  $(-h, +h)$ , где  $N(x, 0)=N_0=\text{const}$ . Тогда, согласно (IV,42):

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-h}^{+h} e^{-\frac{[\xi-(x-vt)]^2}{4Dt}} d\xi =$$

$$= \frac{N_0}{2} \left[ \text{erf} \frac{h+(x-vt)}{2\sqrt{Dt}} + \text{erf} \frac{h-(x-vt)}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (\text{IV},43)$$

г) *Вынужденная диффузия из бесконечно тонкого слоя в неограниченном теле.*

Устремляя в (IV,43)  $h$  к нулю и полагая  $N_0 \cdot 2h=Q$ , где  $Q$  — полное количество вещества в источнике, получим формулу для диффузии в силовом поле из бесконечно тонкого слоя

$$N(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{2h} \int_{-h}^{+h} e^{-\frac{[\xi-(x-vt)]^2}{4Dt}} d\xi =$$

$$= \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-vt)^2}{4Dt}} \dots \quad (\text{IV},44)$$

От графика функции (IV,18), соответствующей свободной диффузии из бесконечно тонкого слоя в неограниченный

образец, график функции (IV,44) (рис. 39) отличается тем, что вся концентрационная кривая перемещается линейно со временем со скоростью  $v$  в направлении действия поля. Относительно плоскости максимума концентрации процесс диффузии происходит точно так же, как и в случае свободной диффузии, но сам максимум непрерывно меняет свое положение в пространстве. Положение его  $x_m$  определяется из условия  $x_m = vt$ , как это непосредственно видно из формулы (IV,44).

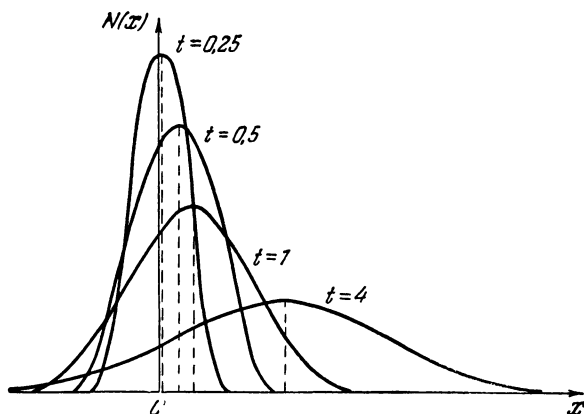


Рис. 39. Вынужденная диффузия из бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело.

При изменении направления поля (IV,44) принимает вид

$$N(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x+vt)^2}{4Dt}}. \quad (\text{IV,45})$$

Обозначив  $N(x, t)$  из формулы (IV,44) через  $N_+$ , а из формулы (IV,45) через  $N_-$ , получим

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{-\frac{(x-vt)^2 - (x+vt)^2}{4Dt}} = e^{\frac{v}{D}x}.$$

Отсюда найдем  $\frac{v}{D}$ :

$$\frac{v}{D} = \frac{1}{x} \ln \frac{N_+}{N_-}. \quad (\text{IV,46})$$

Отметим, что отношение  $\frac{N_+}{N_-}$  в данной точке  $x$  не зависит от времени.

д) *Вынужденная диффузия из полубесконечного пространства.* Начальное распределение концентраций, как и в § 3 в, задано в виде

$$N(x, 0) = \begin{cases} N_0 & \text{для } x < 0, \\ 0 & \text{для } x > 0. \end{cases}$$

Тогда, согласно (IV,42),

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^0 e^{-\frac{[\xi-(x-vt)]^2}{4Dt}} d\xi = \frac{N_0}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (\text{IV},47)$$

е) *Вынужденная диффузия из постоянного источника в полуограниченное тело.* Свободная диффузия из постоянного источника в полуограниченное тело была разобрана нами в § 4, ж. Сохраняя соответствующие начальные и граничные условия [ $N(0, t) = N_0$ ;  $N(x, 0) = 0$ ], найдем решение задачи для случая вынужденной диффузии. Введем, как и в § 4 г, новую функцию  $\tilde{N}(x, t)$ , связанную с  $N(x, t)$  соотношением

$$\tilde{N}(x, t) = N_0 - N(x, t). \quad (\text{IV},48)$$

Начальное и граничное условия для этой функции будут иметь вид

$$\tilde{N}(x, 0) = N_0; \quad \tilde{N}(0, t) = 0.$$

Сведя, далее, формулу (IV,42) для вынужденной диффузии в неограниченном теле к формуле для вынужденной диффузии в полуограниченном теле, имеем (см. § 4, а)

$$\begin{aligned} \tilde{N}(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} [\tilde{N}(\xi, 0) e^{-\frac{[\xi-(x-vt)]^2}{4Dt}} + \\ + \tilde{N}_1(-\xi, 0) e^{-\frac{[\xi+(x-vt)]^2}{4Dt}}] d\xi. \quad (\text{IV},49) \end{aligned}$$

Найдя затем значение функции  $\tilde{N}_1(-\xi, 0)$ , являющейся продолжением начального условия  $\tilde{N}(-\xi, 0)$  в отрица-

тельную область, таким образом, чтобы выполнялось граничное условие задачи, получим

$$\tilde{N}(x, t) = \frac{N_0}{2} \left[ \left( 1 + \operatorname{erf} \frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}} \right) - e^{\frac{v}{D}x} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right].$$

Отсюда, пользуясь соотношением (IV,48), легко найти вид искомой функции  $N(x, t)$ :

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2} \left[ \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}} \right) + e^{\frac{v}{D}x} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (\text{IV},50)$$

Формула (IV,50) описывает распределение концентраций, устанавливающееся при вынужденной диффузии из постоянного источника в полуограниченное тело.

Вынося в формуле (IV,50)  $e^{\frac{v}{D}x}$  за скобки, получаем

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2} e^{\frac{v}{D}x} \left[ \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}} \right) + e^{-\frac{v}{D}x} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (\text{IV},50a)$$

Обозначим распределение концентраций, описываемое формулой (IV,50a), через  $N_+$ . Если изменить направление поля, не меняя его величины, то распределение (IV,50a) перейдет в (IV,50б) (его мы обозначим через  $N_-$ ):

$$N_- = \frac{N_0}{2} e^{-\frac{v}{D}x} \left[ \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}} \right) + e^{\frac{v}{D}x} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (\text{IV},50б)$$

Сравнивая это выражение для  $N_-$  с выражением (IV,50)

для  $N_+$ , легко видеть, что  $N_- = N_+ e^{-\frac{v}{D}x}$ . Последнее соотношение дает возможность непосредственно найти формулу, связывающую величины  $v$  и  $D$ :

$$\frac{v}{D} = \frac{d}{dx} \ln \frac{N_+}{N_-}. \quad (\text{IV},51)$$

График функции (IV,50) для  $v > 0$  и  $v < 0$  приведен на рис. 40.

ж) *Общее решение уравнения вынужденной диффузии для тела конечных размеров со связывающими границами.*

Общее решение уравнения свободной диффузии для тела конечных размеров со связывающими границами (IV,29) позволяет с учетом (IV,40) написать общее решение аналогичной задачи для случая вынужденной диффузии. Действительно, условие связывания на границах для функции  $N(x, t)$  остается в силе, согласно (IV,40), и для функции  $N^*(x, t)$ , так что  $N^*(0, t) = N^*(l, t) = 0$ . Поэтому

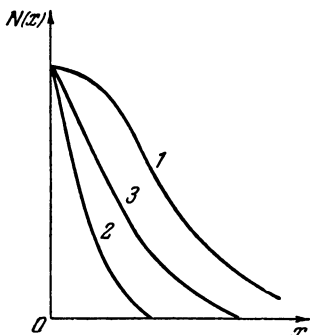


Рис. 40. Вынужденная диффузия из постоянного источника в полуограниченное тело. Кривая 1 —  $v > 0$ ; кривая 2 —  $v < 0$ ; кривая 3 отвечает случаю свободной диффузии ( $v = 0$ ).

$$N^*(x, t) = \frac{2}{l} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \times \\ \times \sin \frac{m\pi}{l} x \int_0^l N^*(\alpha, 0) \sin \frac{m\pi}{l} \alpha d\alpha.$$

Начальное условие для функции  $N^*(x, t)$  найдем из (IV,40):

$$N^*(\alpha, 0) = N(\alpha, 0) e^{-\frac{v}{2D} \alpha}.$$

Следовательно, общее решение уравнения вынужденной диффузии для тела конечных размеров со связывающими границами мы можем представить в следующем виде:

$$N(x, t) = \frac{2}{l} e^{\frac{v}{2D} x - \frac{v^2}{4D} t} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{m\pi}{l} x \times \\ \times \int_0^l N(\alpha, 0) e^{-\frac{v}{2D} \alpha} \sin \frac{m\pi}{l} \alpha d\alpha \quad (\text{IV,52})$$

При  $v = 0$  формула (IV,52) переходит вновь в (IV,29).

Обратимся к конкретным примерам вынужденной диффузии в теле конечных размеров со связывающими границами.

з) *Вынужденная диффузия в теле, равномерно насыщенном примесью.*

Пусть при  $t=0$  концентрация в любой точке тела равна постоянной величине  $N_0$ . Тогда, имея в виду (IV,52), получим

$$N(x, t) = \frac{2}{l} N_0 e^{\frac{v}{2D} x - \frac{v^2}{4D} t} \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 D t} \sin \frac{m\pi}{l} x \times \\ \times \int_0^l e^{-\frac{v}{2D} a} \sin \frac{m\pi}{l} a da. \quad (\text{IV},53)$$

Интеграл  $I$ , стоящий под знаком суммы, можно вычислить по частям:

$$I = \frac{m\pi}{l} \frac{1 + (-1)^{m+1} e^{-\frac{v}{2D} l}}{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2}.$$

Подставив выражение для  $I$  в формулу (V,53), найдем

$$N(x, t) = 2\pi N_0 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1 + (-1)^{m+1} e^{-\frac{v}{2D} l}}{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2} \times \\ \times m e^{-\left[\left(\frac{v}{2D} l\right)^2 + (m\pi)^2\right] \frac{Dt}{l^2}} e^{\frac{v}{2D} x} \sin \frac{m\pi}{l} x. \quad (\text{IV},54)$$

График функции (IV,54) изображен на рис. 41.

При достаточно больших  $t$  можно ограничиться одним первым членом ряда:

$$N(x, t) = 2\pi N_0 \frac{1 + e^{-\frac{v}{2D} l}}{\left(\frac{v}{2D} l\right)^2 + \pi^2} e^{-\left[\left(\frac{v}{2D} l\right)^2 + \pi^2\right] \frac{Dt}{l^2}} e^{\frac{v}{2D} x} \sin \frac{\pi}{l} x = \\ = A(t) e^{\frac{v}{2D} x} \sin \frac{\pi}{l} x. \quad (\text{IV},55)$$

Это равенство позволяет найти отношение  $\frac{v}{D}$ .



Разделив обе части равенства на  $\sin \frac{\pi}{l} x$ , имеем

$$\frac{N(x, t)}{\sin \frac{\pi}{l} x} = A(t) e^{\frac{v}{2D} x},$$

откуда

$$\ln \frac{N(x, t)}{\sin \frac{\pi}{l} x} = \ln A(t) + \frac{v}{2D} x. \quad (\text{IV}, 56)$$

Нетрудно видеть, что график этой зависимости является

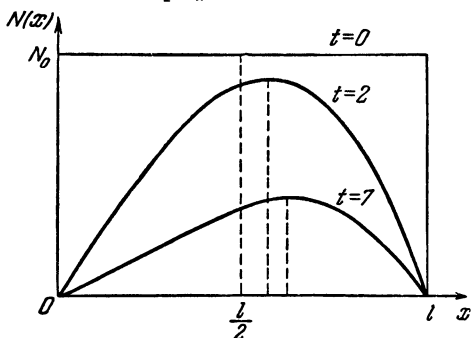


Рис. 41. Вынужденная диффузия в равномерно легированном теле конечных размеров со связывающими границами.

прямой, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен  $\frac{v}{2D}$ . Таким образом,

$$\frac{v}{D} = 2 \frac{d}{dx} \ln \frac{N(x, t)}{\sin \frac{\pi}{l} x}. \quad (\text{IV}, 57)$$

и) *Вынужденная диффузия из бесконечно тонкого слоя.*

Начальное и граничное условия в этом случае полностью совпадают с соответствующими условиями задачи, рассмотренной нами в § 5, б. Значение интеграла в общей формуле (IV,52) найдем, выделив вблизи плоскости  $l/2$  область  $(\frac{l}{2} - h, \frac{l}{2} + h)$  с равномерно распределенной

в ней концентрацией  $N_0$  и устремив затем  $h$  к нулю:

$$\int_0^l N(\alpha, 0) e^{-\frac{v}{2D}\alpha} \sin \frac{m\pi}{l}\alpha d\alpha =$$

$$= \lim_{h \rightarrow 0} \int_{\frac{l}{2}-h}^{\frac{l}{2}+h} N_0 e^{-\frac{v}{2D}\alpha} \sin \frac{m\pi}{l}\alpha d\alpha = Q e^{-\frac{v}{4D}l} \sin \frac{m\pi}{2}. \quad (\text{IV},58)$$

(Здесь  $Q = N_0 2h$  — полное количество вещества в слое.)  
Подставляя (IV,58) в (IV,52), получаем

$$N(x, t) = \frac{2Q}{l} e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2}{4D}t - \frac{v}{4D}l} \sum_{m=0}^{\infty} \sin \frac{m\pi}{2} e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{m\pi}{l}x.$$

Так как при всех четных  $m$   $\sin \frac{m\pi}{2} = 0$ , то, обозначив  $m = 2k + 1$ , можем окончательно написать:

$$N(x, t) = \frac{2}{l} Q e^{\frac{v}{2D}x - \frac{v^2}{4D}t - \frac{v}{4D}l} \times$$

$$\times \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k e^{-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt} \sin \frac{(2k+1)\pi}{l}x. \quad (\text{IV},59)$$

Распределение концентраций, описываемое формулой (IV,59), представлено графически на рис. 42.

Формула (IV,59) позволяет вычислить отношение  $v/D$ . Обозначив  $N(x, t)$  из (IV,59) через  $N_+$ , нетрудно видеть, что при смене знака поля

$$N_- = e^{-\frac{v}{2D}x + \frac{v}{4D}l} N_+ = e^{-\frac{v}{2D}\left(x - \frac{l}{2}\right)} N_+,$$

откуда

$$\frac{v}{D} = \frac{1}{l} \ln \frac{N_+}{N_-}. \quad (\text{IV},60)$$

Можно показать, что отношение  $v/D$  удается определить и из количеств вещества, осевших на каждой из границ

тела ( $x=0$  и  $x=l$ ) за время диффузии от 0 до  $t$ :

$$\frac{v}{D} = \frac{2}{l} \ln \frac{Q_{x=l}}{Q_{x=0}}. \quad (\text{IV},61)$$

Следует заметить, что, в согласии с формулой (IV,61),

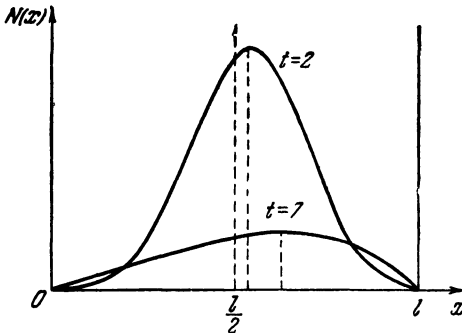


Рис. 42. Вынужденная диффузия из бесконечно тонкого слоя в тело конечных размеров со связывающими границами.

отношение количеств вещества, осевших на границах тела, остается постоянным для любого момента времени  $t$ .

к) *Вынужденная диффузия из постоянного источника.*

В рассматриваемом ниже случае уравнение вынужденной диффузии (IV,39) необходимо решить при следующих начальном и граничных условиях:

$$\left. \begin{aligned} N(x, 0) &= 0 & (0 \leq x \leq l), \\ N(0, t) &= N_0, \\ N(l, t) &= 0, \end{aligned} \right\} t > 0. \quad (\text{IV},62)$$

Используя подстановку Смолуховского (IV,40), сведем, как и ранее, уравнение вынужденной диффузии (IV,39) для функции  $N(x, t)$  к уравнению свободной диффузии (IV,41) для функции  $N^*(x, t)$ .

При этом, однако следует учесть, что граничные условия для  $N^*(x, t)$  будут отличны от граничных условий для  $N(x, t)$  (IV,62).

Учитывая (IV,40) и (IV,62), имеем

$$\left. \begin{aligned} N^*(x, 0) &= 0 & (0 \leq x \leq l), \\ N^*(0, t) &= N_0 e^{\frac{v^2}{4D} t}, \\ N^*(l, t) &= 0, \end{aligned} \right\} t > 0. \quad (\text{IV,63})$$

Таким образом, мы получили одно граничное условие, зависящее от времени.

Общая формула для распределения концентраций в теле конечных размеров с граничной концентрацией, зависящей от времени, имеет вид (см. [3], стр. 81)

$$\begin{aligned} N^*(x, t) &= \\ &= \frac{2}{l} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{m\pi}{l} x \left\{ \int_0^l N^*(a, 0) \sin \frac{m\pi}{l} a da + \right. \\ &\quad \left. + \frac{m\pi}{l} D \int_0^t e^{\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 D\theta} [N^*(0, \theta) + (-1)^{m+1} N^*(l, \theta)] d\theta \right\}. \end{aligned} \quad (\text{IV,64})$$

В рассматриваемом случае  $N^*(a, 0) = 0$  и  $N^*(l, \theta) = 0$ , так что формула (IV,64) упрощается:

$$\begin{aligned} N(x, t) &= \\ &= \frac{2\pi}{l^2} D \sum_{m=1}^{\infty} m e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{m\pi}{l} x \int_0^t N^*(0, \theta) e^{\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 D\theta} d\theta. \end{aligned} \quad (\text{IV,64a})$$

А так как, согласно (IV,63),  $N^*(0, \theta) = N_0 e^{\frac{v^2}{4D} \theta}$ , то

$$\begin{aligned} N^*(x, t) &= \\ &= \frac{2\pi}{l^2} N_0 D \sum_{m=1}^{\infty} m e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt} \sin \frac{m\pi}{l} x \int_0^t e^{\left[\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2\right] D\theta} d\theta = \\ &= \frac{2\pi}{l^2} N_0 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m e^{-\left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 Dt}}{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2} \sin \frac{m\pi}{l} x \times \\ &\quad \times \{ e^{\left[\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2\right] Dt} - 1 \}. \end{aligned}$$

Отсюда, переходя к интересующей нас функции  $N(x, t)$ , получаем

$$N(x, t) = \frac{2\pi}{l^2} N_0 e^{\frac{v}{2D}x} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m \sin \frac{m\pi}{l} x}{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2} - \\ - \frac{2\pi}{l^2} N_0 e^{\frac{v}{2D}x} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m \sin \frac{m\pi}{l} x}{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2} \times \\ \times e^{-\left[\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2\right]Dt}. \quad (\text{IV},65)$$

Пользуясь известным соотношением [4]

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{m \sin my}{m^2 + \alpha^2} = \frac{\pi \operatorname{sh} \alpha (\pi - y)}{2 \operatorname{sh} \alpha \pi} \quad (0 < y < 2\pi)$$

и произведя замену  $\frac{\pi}{l} x = y$  ( $0 < x < l$ ,  $0 < y < \pi$ ), найдем значение первого члена в формуле (IV,65)

$$\frac{2\pi}{l^2} N_0 e^{\frac{v}{2D}x} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m \sin \frac{m\pi}{l} x}{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2} = \\ = \frac{2}{\pi} N_0 e^{\frac{v}{2D} \frac{l}{\pi} y} \frac{\pi}{2} \frac{\operatorname{sh} \frac{v}{2D} \frac{l}{\pi} (\pi - y)}{\operatorname{sh} \frac{v}{2D} l} = N_0 \frac{e^{\frac{v}{D}l} - e^{\frac{v}{D}x}}{e^{\frac{v}{D}l} - 1}.$$

Окончательно:

$$N(x, t) = N_0 \frac{e^{\frac{v}{D}l} - e^{\frac{v}{D}x}}{e^{\frac{v}{D}l} - 1} - \frac{2\pi}{l^2} N_0 e^{\frac{v}{2D}x} \times \\ \times \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m \sin \frac{m\pi}{l} x}{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2} e^{-\left[\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2\right]Dt}. \quad (\text{IV},66)$$

Формула (IV, 66) описывает распределение концентраций, устанавливающееся при вынужденной диффузии из постоянного источника в тело конечных размеров со связывающей границей.

Нетрудно видеть, что первый член в этой формуле описывает стационарное распределение концентраций, т. е. распределение, устанавливающееся при достаточно длительном времени опыта (при  $t = \infty$  второй член обращается в нуль). Выражение для стационарного распределения может быть найдено и непосредственным путем, из решения уравнения вынужденной диффузии для стационарного случая

$$D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - v \frac{\partial N}{\partial x} = 0,$$

при начальном и граничных условиях (IV, 62).

Методика нахождения отношения  $\frac{v}{D}$  непосредственно вытекает из формулы (IV, 65), согласно которой

$$N(x, t) = e^{\frac{v}{2D}x} f(v^2),$$

где  $f(v^2)$  — функция, зависящая лишь от величины скорости  $v$ , но не от ее направления.

Обозначая, как и ранее, через  $N_+$  распределение концентраций, которое устанавливается в теле ко времени  $t$  в том случае, когда  $v > 0$ , а через  $N_-$  распределение, которое устанавливается ко времени  $t$  при  $v < 0$  (абсолютная величина скорости в обоих случаях одинакова), получаем

$$N_+ = e^{\frac{v}{2D}x} f(v^2),$$

$$N_- = e^{-\frac{v}{2D}x} f(v^2),$$

откуда

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{v}{D}x}$$

и

$$\frac{v}{D} = \frac{d}{dx} \ln \frac{N_+}{N_-}.$$

Можно показать, что отношение  $\frac{v}{D}$  можно определить также из отношения количеств вещества  $Q_+$  и  $Q_-$ , осевших на границе тела  $x=l$  при  $v>0$  и при  $v<0$ :

$$\frac{v}{D} = \frac{1}{l} \ln \frac{Q_+}{Q_-}.$$

### § 7. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии

Как указывалось в § 1, уравнение диффузии (IV,2) является справедливым лишь при условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффундирующего вещества. Иначе необходимо пользоваться более общим уравнением

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(N) \frac{\partial N}{\partial x} \right]. \quad (\text{IV},67)$$

Пользуясь этим уравнением, можно решать задачи двоякого рода: либо зная заранее вид функции  $D=D(N)$ , находить соответствующее распределение концентраций  $N=N(x, t)$ , либо по уже известному распределению концентраций находить вид функции, выражающей зависимость коэффициента диффузии от концентрации.

Нас будет в дальнейшем интересовать вторая из указанных задач. Непосредственное решение уравнения (IV,67) весьма затруднительно, однако существует метод, допускающий в некоторых отдельных случаях сведение этого уравнения к обыкновенному дифференциальному уравнению, интегрирование которого при известных начальных и граничных условиях является достаточно простой задачей. Метод этот, предложенный Больцманом, заключается в том, что вводится новая переменная  $\eta$ , связанная с  $x$  и  $t$  соотношением

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}. \quad (\text{IV},68)$$

Тогда в уравнении (IV,67)

$$\begin{aligned} \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial \eta}{\partial t} \frac{\partial N}{\partial \eta} &= -\frac{x}{2t} \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dN}{d\eta} = -\frac{1}{2t} \eta \frac{dN}{d\eta}, \\ \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial N}{\partial \eta} &= \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dN}{d\eta}, \end{aligned}$$

и уравнение (IV,67) переписывается следующим образом:

$$-\frac{1}{2t} \eta \frac{dN}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left( D \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dN}{d\eta} \right) \frac{\partial \eta}{\partial x},$$

откуда

$$-\frac{\eta}{2} \frac{dN}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left( D \frac{dN}{d\eta} \right). \quad (\text{IV},69)$$

Следует обратить внимание на то, что подстановка Больцмана, позволяющая перейти от двух переменных  $x$  и  $t$  к одной  $\eta$ , имеет все же весьма ограниченную область применения, поскольку она справедлива лишь в тех случаях, когда концентрация диффундирующего вещества не зависит отдельно от  $x$  и от  $t$ , а является функцией их комбинации  $x/\sqrt{t}$ .

Рассматривая все полученные нами в последующих параграфах решения, нетрудно видеть, что это условие (которое, конечно, должно иметь силу и в предельном случае  $D = \text{const}$ ) выполняется только при диффузии из полубесконечного пространства (IV,15), при диффузии из полугораниченного равномерно насыщенного тела со связыванием на границе (IV,24) и при диффузии из постоянного источника (IV,24). Что касается остальных случаев, то в них либо

$$N = N \left( \frac{x}{\sqrt{t}}, \sqrt{t} \right)$$

— диффузия из бесконечно тонкого слоя (IV, 19), либо

$$N = N \left( \frac{x}{\sqrt{t}}, \frac{h}{\sqrt{t}} \right)$$

— диффузия из слоя конечной толщины (IV,18), либо

$$N = N (x, \sqrt{t})$$

— диффузия в теле конечных размеров. Следовательно, подстановка Больцмана тут неприменима, даже если коэффициент диффузии и не является функцией концентрации. Выделив, таким образом те случаи, когда подстановка Больцмана оправдана при постоянном коэффициенте диффузии, необходимо все же быть уверенным в законности такой подстановки и тогда, когда коэффициент диффузии зависит от концентрации. Критерием при



этом является условие

$$N = N \left( \frac{x}{\sqrt{t}} \right),$$

которое в явном виде можно представить следующим образом:

$$x = a \sqrt{t}, \quad (\text{IV}, 70)$$

где  $a$  — функция только концентрации  $N$ .

Остановимся на тех трех указанных выше случаях, когда решение задачи методом Больцмана возможно. Соответствующие граничные условия имеют вид

1.  $N(x, 0) = \begin{cases} N_0 & \text{для } -\infty < x < 0, \\ 0 & \text{для } 0 < x < \infty \end{cases}$  (диффузия из полубесконечного пространства).
2.  $\begin{cases} N(x, 0) = N_0 & \text{для всех } x, \\ N(0, t) = 0 & \text{для всех } t \neq 0 \end{cases}$  (диффузия из равномерно насыщенного тела со связывающей границей).
3.  $\begin{cases} N(x, 0) = 0 & \text{для всех } x, \\ N(0, t) = N_0 & \text{для всех } t \neq 0 \end{cases}$  (диффузия из постоянного источника).

Учитывая, что время опыта, в течение которого устанавливается данное распределение концентраций,  $t = \text{const}$ , перепишем уравнение (IV, 69) таким образом:

$$-\frac{x}{2t} \frac{dN}{dx} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dN}{dx} \right). \quad (\text{IV}, 71)$$

Интегрируя это уравнение по  $x$ , имеем

$$-\frac{1}{2t} \int_x^\infty x \frac{dN}{dx} dx = \left( D \frac{dN}{dx} \right) \Big|_x^\infty,$$

и так как

$$\frac{dN}{dx} \Big|_{x=\infty} = 0,$$

то

$$-\frac{1}{2t} \int_{N(x)}^{N(x=\infty)} x dN = -D \frac{dN}{dx},$$

откуда, переставляя пределы интегрирования, находим

$$D(N) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_{N(x=\infty)}^{N(x)} x dN}{\frac{dN}{dx}} = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dN} \int_{N(x=\infty)}^{N(x)} x dN. \quad (IV, 72)$$

Так как аналитическое выражение функции  $N = N(x)$  в случае зависимости коэффициента диффузии от концентрации, как правило, неизвестно, то для нахождения  $D(N)$  приходится прибегать к графическому дифференцированию и интегрированию.

Найдем, например, каким получается распределение концентраций в случае диффузии из постоянного источника, если  $D = D(N)$ . Разделим обе части уравнения (IV,69) на  $-D = \frac{dN}{d\eta}$  и проинтегрируем по  $\eta$ :

$$-\frac{1}{2} \int_0^\eta \frac{1}{D} \eta d\eta = \ln \left( -D \frac{dN}{d\eta} \right) - \ln \text{const};$$

отсюда

$$\frac{dN}{d\eta} = -\frac{\text{const}}{D} e^{-\frac{1}{2} \int_0^\eta \frac{1}{D} \eta d\eta}.$$

Вновь интегрируя по  $\eta$ , найдем

$$N = -\text{const} \int_0^\eta \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{2} \int_0^\eta \frac{1}{D} \eta d\eta} d\eta + \text{const}_1.$$

Так как, согласно граничному условию при всех  $t > 0$

$$N(x=0) = N(\eta=0) = N_0,$$

то  $\text{const}_1 = N_0$ .

Далее, так как для всех  $x$  при  $t = 0$  (стало быть, при  $\eta = \infty$ )  $N = 0$ , то

$$\text{const} = \frac{\text{const}_1 - N_{\eta=\infty}}{\int_0^\infty \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{2} \int_0^\eta \frac{1}{D} \eta d\eta} d\eta} = \frac{N_0}{\int_0^\infty \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{2} \int_0^\eta \frac{1}{D} \eta d\eta} d\eta}.$$

Следовательно:

$$N(\eta) = N_0 - \frac{N_0}{\int_0^\infty \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{2} \int_0^\eta \frac{1}{D} \eta d\eta} d\eta} \int_0^\eta \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{2} \int_0^\eta \frac{1}{D} \eta d\eta} d\eta =$$

$$= N_0 \left( 1 - \frac{\int_0^\eta \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{2} \int_0^\eta \frac{1}{D} \eta d\eta} d\eta}{\int_0^\infty \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{2} \int_0^\eta \frac{1}{D} \eta d\eta} d\eta} \right).$$

Если время опыта  $t = \text{const}$ , то, переходя к  $x$  и  $t$ , окончательно получим:

$$N(x, t) = N_0 \left( 1 - \frac{\int_0^x \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{2t} \int_0^x \frac{1}{D} x dx} dx}{\int_0^\infty \frac{1}{D} e^{-\frac{1}{2t} \int_0^x \frac{1}{D} x dx} dx} \right); \quad (\text{IV}, 73)$$

пусть  $D = \text{const}$ , тогда

$$N(x, t) = N_0 \left( 1 - \frac{\int_0^x e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx}{\int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx} \right) = N_0 \left( 1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right).$$

Это известное выражение для диффузии из постоянного источника (при  $D = \text{const}$ ), полученное нами ранее, в § 4, ж.

Необходимо отметить следующее обстоятельство: в этой формуле, как и во всех вышеприведенных, коэффициент диффузии  $D$  зависит от  $x$  лишь постольку, поскольку он является функцией от концентрации  $N$ . Непосредственным образом коэффициент диффузии от координаты не зависит в силу того, что среда изотропна. Но так как концентрация диффундирующего вещества меняется от точки к точке, а коэффициент диффузии является функцией концентрации, то нетрудно видеть, что тем самым он косвенным образом зависит от  $x$ :

$$D = D [N(x)] = \Psi(x).$$

Требование изотропности среды весьма существенно. Так, в случае диффузии из полубесконечного пространства, формула (IV,72), вообще говоря, справедлива лишь при условии, что оба полупространства в отношении их свойств полностью идентичны. Под такими полупространствами можно, например, понимать два приведенных в соприкосновение образца германия, один из которых насыщен примесью, диффундирующей во второй образец. Если же один образец германиевый, а другой кремниевый, то требование изотропности не выполняется, и формула (IV,72) в том виде, в каком она приведена, перестает быть справедливой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Франк и Р. Мизес, Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, ч. 2, гл. XIII и XIV, ОНТИ (1937).
2. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford, Clarendon Press (1956).
3. Карслоу Г. С. и Егер Д. К., Теория теплопроводности, ИЛ, 1947.
4. Рыжик И. М., Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Гостехиздат, 1948.

## Г Л А В А V

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

### § 1. Введение

Для изучения диффузии в твердых телах, главным образом в металлах и сплавах, в настоящее время разработано большое количество разнообразных физических и физико-химических методов исследования. Эти методы основаны на измерениях распределения концентрации диффундирующего вещества в исследуемом образце в зависимости от времени и температуры диффузионного отжига. При этом распределение концентрации определяется либо прямыми измерениями ее в различных частях исследуемого образца с помощью химических, спектроскопических, рентгенографических, электронографических, радиоактивных и других методов анализа вещества или же косвенным образом — изучением характера изменений некоторых физических свойств вещества, вызванных проникновением диффундирующего вещества. Сюда относятся методы, основанные на изучении микротвердости, спекания, электропроводности, коэффициента термоэ.д.с. и др.

Особенно широкое развитие получили в последнее время методы изучения диффузионных процессов, основанные на использовании радиоактивных изотопов («меченых» атомов). Большая чувствительность этих методов, универсальность и сравнительная простота сделали их неотъемлемыми для любой физической, химической или металлургической лаборатории, исследующей процессы диффузии в твердых телах.

Широко используются методы «меченых» атомов и при исследовании диффузии в полупроводниковых материалах.

Однако наряду с ними для измерения коэффициентов диффузии в полупроводниках в настоящее время разработаны и также широко используются другие, специфические полупроводниковые методы, основанные главным образом на исследованиях изменений электрических свойств в различных частях полупроводникового образца, обусловленных проникновением туда диффундирующего элемента. Эти методы не столь универсальны, как радиоактивные, но их преимуществом является незначительная трудоемкость по сравнению с другими методами и отсутствие особенностей, связанных с применением радиоактивных изотопов. Однако практическое применение полупроводниковых методов связано с использованием материалов высокой химической чистоты. Кроме того, диффундирующее вещество должно быть электрически активной примесью и оказывать влияние на электрические свойства исследуемого полупроводника.

В настоящей главе нами будут рассмотрены основные методы измерения коэффициентов диффузии в твердых телах с помощью радиоактивных изотопов, а также специфические методы измерения коэффициентов диффузии в полупроводниках. Описание других методов можно найти в монографиях В. Зайта [1] и С. Д. Герцрикена и И. Я. Дехтяра [22].

## § 2. Метод снятия слоев

Среди методов измерения коэффициента диффузии в твердых телах с помощью «меченых» атомов наиболее распространенным в настоящее время является метод снятия слоев. Им широко пользуются для измерения коэффициентов диффузии в металлах и сплавах, в ионных кристаллах, и во многих случаях также для измерения коэффициентов диффузии в полупроводниках.

Сущность этого метода заключается в том, что распределение концентрации диффундирующих частиц определяется по измеренной с помощью счетчиков активности последовательно снятых с образца тонких слоев вещества.

Снятие слоев производится механическим путем с помощью специальных приспособлений (см., например,

рис. 43) или же химическим (или электрохимическим) способом.

Во всех методах, в которых используются в качестве индикаторов «меченые» атомы, предполагается, что последние распределены равномерно среди остальных атомов диффундирующего элемента. Поэтому удельная активность излучения  $i(x)$  каждого снятого слоя вещества пропорциональна

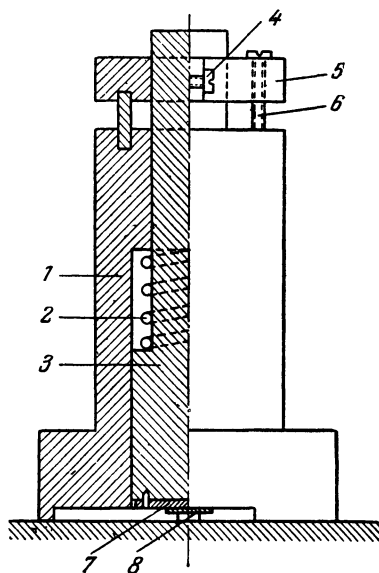


Рис. 43. Приспособление для снятия тонких слоев конструкции Е. А. Родкина.

1 — корпус, 2 — пружина, 3 — плунжер, 4 — зажимной винт, 5 — муфта, 6 — установочный винт, 7 — съемная пластинка, 8 — образец.

искаемой концентрации проникших в этот слой атомов диффундирующего вещества. В том весьма распространенном случае, когда условия опыта соответствуют решению задачи для одномерной диффузии из бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело, удельная активность слоев, снятых на различных расстояниях  $x$  от граничной поверхности образца после диффузионного отжига, проводившегося в течение времени  $t$ , может быть в соответствии с (IV,19) записана в виде

$$i(x, t) = \frac{\text{const}}{2\sqrt{\pi Dt}} \times \exp \left[ -\frac{x^2}{4Dt} \right]. \quad (\text{V}, 1)$$

Построив по полученным экспериментальным данным график зависимости логарифма удельной активности  $\ln i(x, t)$  в функции от  $x^2$ , нетрудно вычислить и коэффициент диффузии  $D$ . Действительно, в координатах  $\ln i(x, t)$  и  $x^2$  формула (V,1) является уравнением прямой

$$\ln i(x, t) = \text{const}_1 - \frac{x^2}{4Dt}, \quad (\text{V}, 2)$$

тангенс угла наклона которой к оси абсцисс связан с коэффициентом диффузии  $D$  простым соотношением

$$D = \frac{1}{4t \operatorname{tg} \alpha} \quad (\text{V},3)$$

( $\alpha$  — угол наклона прямой).

Хорошее совпадение экспериментальных точек с прямой линией на таком графике является прямым доказательством правомочности использования формулы (V,1).

Метод снятия слоев с использованием радиоактивных изотопов в качестве индикаторов был предложен Хевеши [2] и получил свое развитие в работах Заглубского [3] и Джонсона [4]. А. М. Заглубский [3] этим методом определил коэффициент самодиффузии золота, впервые используя в качестве индикатора искусственный радиоактивный изотоп.

В последние годы метод снятия слоев с использованием радиоактивных изотопов в качестве индикаторов получил в Советском Союзе дальнейшее развитие главным образом в работах П. Л. Грузина [5] и А. А. Жуховицкого и В. А. Геодакяна [6].

В методе, предложенном П. Л. Грузиным, удельная активность каждого последовательно снятого слоя определяется по разности интенсивности излучения образца (интегральная активность) до и после снятия каждого слоя.

Интегральная интенсивность излучения образца  $I$ , оставшаяся после снятия слоя толщины  $h$  (от граничной поверхности  $x=0$ ), может быть выражена в виде интеграла

$$I = \int_h^{\infty} i(x, t) \exp[-\mu(x-h)] dx, \quad (\text{V},4)$$

где  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения радиоактивного излучения материалом образца. В случае диффузии из бесконечно тонкого слоя, подставив в (V,4) значение  $i(x, t)$  из (V,1), получаем следующее выражение:

$$\left( \mu I - \frac{\partial I}{\partial h} \right) = \frac{\text{const}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[ -\frac{h^2}{4Dt} \right] \quad (\text{V},5)$$



или

$$\ln \left( \mu I - \frac{\partial I}{\partial h} \right) = - \frac{h^2}{D t} + \text{const.} \quad (\text{V},6)$$

Построив график зависимости логарифмического члена от  $h^2$ , можно по угловому коэффициенту прямой вычислить значение коэффициента диффузии  $D$ .

В том случае, когда в качестве «меченых» атомов используются  $\gamma$ -активные изотопы, коэффициент поглощения  $\mu$  мал, и членом  $\mu I$  в (V,6) можно пренебречь. Значение  $dI/dh$  получают обычно графическим дифференцированием экспериментальной кривой  $I=f(h)$ .

Оригинальным вариантом метода снятия слоев является разработанный А. А. Жуховицким и В. А. Геодакяном [6] чувствительный метод измерения малых коэффициентов диффузии, названный авторами «методом отпечатка». Этот метод основан на измерении убыли поверхностной концентрации радиоактивного вещества во время диффузионного отжига как функции времени.

В случае диффузии из бесконечно тонкого слоя в полуграниченное тело поверхностная концентрация убывает со временем в соответствии с формулой (см. (IV,19)):

$$N = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}}. \quad (\text{V},7)$$

Построив по экспериментальным значениям для  $N$ , измеренным при различных значениях времени отжига  $t$ , график зависимости  $N$  от  $1/\sqrt{t}$ , можно из углового коэффициента прямой вычислить коэффициент диффузии  $D$ .

Для определения значений концентрации диффундирующего вещества из поверхности образца Жуховицкий и Геодакян [6] воспользовались снятием «отпечатка» радиоактивной поверхности. Эта операция заключается в снятии с поверхности образца тонкого слоя вещества на специальную подкладку, которая подвергается затем радиоактивному анализу — измерению интенсивности радиоактивного излучения. Для снятия «отпечатка» оказался удобным метод микроанодного растворения поверхностного слоя, который осуществлялся следующим образом: пропитанная электролитом фильтровальная бумага

зажималась между активной поверхностью образца и стальной пластинкой. Затем через эту систему пропускался ток (рис. 44). При этом образец служил анодом, а стальная пластинка — катодом. В результате происходившего при этом микроанодного растворения часть вещества поверхностного слоя переносилась на фильтровальную бумагу, образуя «отпечаток».

Интенсивность радиоактивного  $\beta$ -излучения  $I_\beta$  такого отпечатка пропорциональна концентрации  $N$  радиоактивного вещества в поверхностном слое

$$I_\beta = k_1 N. \quad (V, 8)$$

С другой стороны, интегральная интенсивность  $\gamma$ -излучения образца  $I_\gamma$  пропорциональна общему количеству диффундирующего вещества  $Q$ :

$$Q = k_2 I_\gamma; \quad (V, 9)$$

тогда в соответствии с (V,7)

$$I_\beta = \frac{k_1 k_2 I_\gamma}{V \pi D t}. \quad (V, 10)$$

Для определения  $k_1$  и  $k_2$  необходимо снять такой же «отпечаток» с образца с равномерно распределенным радиоактивным веществом. Обозначим в соответствии с [6] данные, относящиеся к этому образцу, индексом  $\infty$ . Тогда интенсивность излучения «отпечатка» такого образца запишется в виде

$$I_{\beta\infty} = k_1 N_\infty, \quad (V, 11)$$

а общее количество радиоактивного вещества в таком образце будет связано с интегральной интенсивностью  $\gamma$ -излучения соотношением

$$Q_\infty = k_2 I_{\gamma\infty}. \quad (V, 12)$$

С другой стороны,

$$Q_\infty = N_\infty \delta_\infty, \quad (V, 13)$$

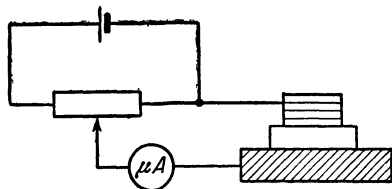


Рис. 44. Получение «отпечатка» в методе А. А. Жуховицкого и В. А. Геодакяна [6].

где  $\delta_\infty$  — толщина образца. Отсюда

$$k_1 k_2 = \frac{I_\gamma \delta_\infty}{I_{\gamma\infty}} \quad (\text{V}, 14)$$

и

$$\frac{I_\beta}{I_\gamma} = \frac{I_{\beta\infty} \delta_\infty}{I_{\gamma\infty} \sqrt{\pi D t}} = m \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (\text{V}, 15)$$

Построив график зависимости  $I_\beta/I_\gamma$  от  $1/\sqrt{t}$ , нетрудно из значения углового коэффициента прямой  $m$  вычислить коэффициент диффузии  $D$ .

Расчетной формулой в этом случае служит следующее соотношение:

$$D = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{I_{\beta\infty} \delta_\infty}{I_{\gamma\infty} m} \right]^2. \quad (\text{V}, 16)$$

Метод «отпечатка», вообще говоря, не ограничен видом излучения и позволяет работать с любым изотопом, как с чистым, так и со смешанным излучением. Однако он наиболее удобен, как указывают авторы метода [6], в случае  $\gamma$ -активных изотопов.

Основная погрешность в этом методе вносится за счет испарения вещества с поверхностного слоя образца во время диффузионного отжига.

Мы здесь рассмотрели несколько вариантов метода снятия слоев. Главным недостатком этого метода, за исключением последнего варианта (метод «отпечатка»), является большая трудоемкость, связанная с необходимостью снятия большого количества тонких слоев и определения их удельной активности. Необходимость разрушения образца в процессе исследования диффузии также не всегда является приемлемой. Этих недостатков лишена другая группа методов, так называемых абсорбционных методов, которые рассматриваются ниже.

### § 3. Абсорбционные методы

Абсорбционные методы измерения коэффициентов диффузии основаны на изучении характера изменения интенсивности излучения образца, вызванного диффузией радиоактивных атомов. Для вычисления коэффициентов диф-

фузии в этом случае обычно требуется знать численные значения коэффициентов поглощения в исследуемом веществе радиоактивного излучения используемых изотопов.

Впервые абсорбционный метод был использован Хевеши [7] для определения коэффициента самодиффузии свинца, а затем он многократно использовался и в других исследованиях. Так, Штейгман, Шокли и Никс [8] с помощью абсорбционного метода определили коэффициент самодиффузии меди. В этих опытах радиоактивная медь ( $\text{Cu-64}$ ) наносилась в виде тонкого слоя на поверхность медных пластинок, подвергавшихся затем диффузионному отжигу в вакууме. Коэффициент самодиффузии меди при различных температурах вычислялся из отношения интенсивности излучения активной поверхности образца до и после диффузионного отжига. Действительно, относительная интенсивность излучения после диффузионного отжига  $F = I_2/I_1$  является функцией коэффициента поглощения  $\mu$ , времени диффузионного отжига  $t$ , толщины образца  $l$  и коэффициента диффузии  $D$ . Поскольку  $\mu$ ,  $t$  и  $l$  известны, то, зная характер зависимости  $F = f(\mu, t, l, D)$ , можно определить значение  $D$ . При диффузии из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное тело эта зависимость имеет следующий вид:

$$F = \exp(\mu^2 Dt) [1 - \operatorname{erf}(\mu^2 Dt)^{\frac{1}{2}}]. \quad (\text{V}, 17)$$

В более общем случае  $F$  будет также функцией параметра  $y = \mu l$ .

Для вычисления коэффициента диффузии в работе [8] строился график зависимости  $F$  от  $\mu^2 Dt$  при различных значениях  $y$  (рис. 45), а затем на этом графике откладывались измеренные значения  $F$  и по  $\mu$ ,  $t$  и  $l$  определялось значение  $D$ .

Для вычисления коэффициентов диффузии в этих опытах можно было также пользоваться измеренным значением  $B = I'_2/I'_1$ , где  $I'_1$  и  $I'_2$  — соответствующие значения интенсивности излучения обратной стороны образца до и после диффузионного отжига. График зависимости  $B$  от  $\mu^2 Dt$  при различных значениях  $y$  изображен на рис. 46.

Другой абсорбционный метод измерения коэффициентов диффузии разработан П. А. Грузиным и Ф. Ф. Литвином [9].

Этот метод основан на измерении отношения интенсивности  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения активной поверхности образца до ( $I_{0\beta}/I_{0\gamma}$ ) и после ( $I_{\beta}/I_{\gamma}$ ) диффузионного отжига.

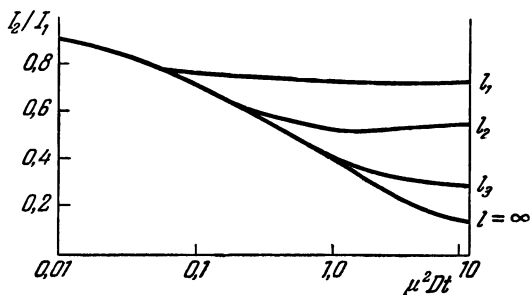


Рис. 45. График зависимости  $F = f_1(\mu^2 Dt)$ .

Это отношение определяется различием в поглощении  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения, испускаемого радиоактивными атомами, прориффундировавшими в объем исследуемого образца.

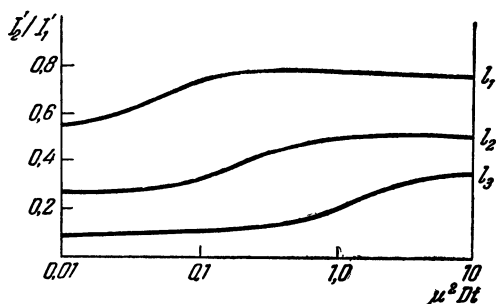


Рис. 46. График зависимости  $B = f_2(\mu^2 Dt)$ .

В случае диффузии из тонкого (по сравнению с глубокой диффузией) слоя и достаточно жесткого  $\gamma$ -излучения, при котором можно пренебречь его поглощением в диффузионном слое, это отношение может быть приближенно выражено следующей формулой:

$$\frac{I_{\beta} I_{0\gamma}}{I_{\gamma} I_{0\beta}} = \exp z^2 (1 - \operatorname{erf} z), \quad (\text{V}, 18)$$

где  $z = \mu_{\beta} \sqrt{Dt}$  ( $\mu_{\beta}$  — линейный коэффициент поглощения  $\beta$ -излучения).

На рис. 47 дан график зависимости  $\frac{I_{\beta} I_{0\gamma}}{I_{\gamma} I_{0\beta}}$  от  $\lg z$ . Определяя по этому графику значения  $z$  в соответствии с полученными на опыте значениями  $I_{\beta} I_{0\gamma} / I_{\gamma} I_{0\beta}$ , можно вычислить коэффициент диффузии  $D$ , пользуясь формулой

$$D = \frac{z^2}{\mu_{\beta}^2 t}. \quad (\text{V}, 19)$$

Существенным недостатком описанных выше абсорбционных методов является то, что для вычисления коэф-

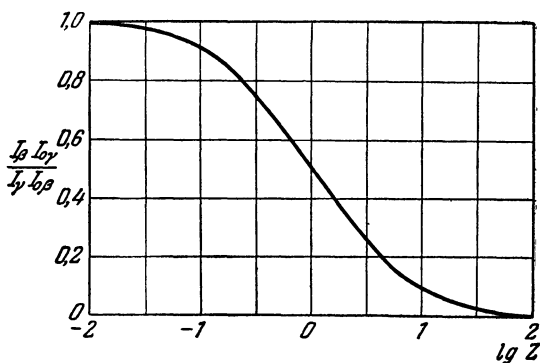


Рис. 47. График зависимости  $\frac{I_{\beta} I_{0\gamma}}{I_{\gamma} I_{0\beta}} = f(\lg z)$ .

фициентов диффузии требуется знать коэффициенты поглощения радиоактивного излучения в исследуемом веществе. Кроме того, приведенные выше формулы получены в предположении, что поглощение  $\beta$ -излучения подчиняется экспоненциальному закону, что справедливо лишь для очень тонких слоев. Эти недостатки устраняются в излагаемых ниже двух абсорбционных методах измерения коэффициентов диффузии в твердых телах, разработанных А. А. Жуховицким с сотрудниками.

«Метод тонкого слоя», разработанный А. А. Жуховицким и С. Н. Крюковым [10] заключается в следующем. На пластинку исследуемого вещества наносится тонкий слой диффундирующего вещества, и пластинка подвергается диффузионному отжигу. После отжига измеряется

интенсивность  $\beta$ -излучения с одной ( $I_1$ ) и с другой ( $I_2$ ) стороны пластинки. Коэффициент диффузии определяется из соотношения

$$\lg \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \lg \text{const} - \frac{\pi^2 D}{l^2} t. \quad (\text{V}, 20)$$

Здесь  $\text{const}$  — постоянная, связанная с поглощением,  $l$  — толщина пластины. Коэффициент диффузии удобно находить из графика зависимости  $\lg \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$  от времени диффузионного отжига  $t$ . В этом случае  $D$  определяется из значения  $\alpha$  углового коэффициента полученной прямой:

$$D = \frac{l^2}{\pi^2} \text{tg } \alpha. \quad (\text{V}, 21)$$

Этот метод применим в случае  $\beta$ -активных индикаторов или индикаторов со слабым рентгеновским излучением. В случае же  $\gamma$ -излучения значения  $I_1$  и  $I_2$  всегда будут практически совпадать.

Другой абсорбционный метод измерения коэффициентов диффузии, разработанный А. А. Жуховицким и В. А. Геодакяном [11], также основан на поглощении  $\beta$ -излучения в исследуемом веществе. Он также позволяет определять коэффициент диффузии, не прибегая к измерению коэффициента поглощения  $\beta$ -излучения.

Обозначим через  $Q$  количество диффундирующего вещества, «меченного» радиоактивным изотопом и нанесенного в виде тонкого слоя на торцевую поверхность полуграниченного образца. Распределение концентрации диффундирующего вещества в исследуемом образце, выраженное через удельную интенсивность излучения, описывается формулой (V,1). Для вычисления интегральной интенсивности излучения (V,1) интегрируется по всему образцу (от 0 до  $\infty$ ) с учетом закона поглощения радиоактивного излучения. Поскольку этот закон не передает точно характера явления и, кроме того, при этом не учитывается отражение и рассеяние радиоактивного излучения, то вычисляемое значение интегральной интенсивности недостаточно точно. Если, однако, вместо функции  $\varphi(x)$ , описывающей уменьшение интенсивности излучения, вызванное проникновением излучателя на глубину  $x$ , использовать

некую интегральную характеристику поглощения, рассеяния и отражения излучения

$$A_0 = \int_0^{\infty} \varphi(x) dx, \quad (\text{V}, 22)$$

то отношение интегральной интенсивности излучения активной поверхности образца  $I_{\beta}$  в момент  $t$  к начальной интенсивности излучения поверхностного слоя  $I_{0\beta}$  можно записать в следующем виде:

$$\frac{I_{\beta}}{I_{0\beta}} = \frac{1}{\varrho \sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \varphi(x) dx; \quad (\text{V}, 23)$$

здесь  $\varrho = \varphi(0)$  учитывает эффект отражения.

В случае больших значений времени  $t$  экспоненциальную функцию можно разложить в ряд. Тогда

$$\frac{I_{\beta}}{I_{0\beta}} = \frac{A_0}{\varrho \sqrt{\pi Dt}} - \frac{A_1}{4\varrho \sqrt{\pi Dt}} + \frac{A_2}{32\varrho \sqrt{\pi Dt}} \dots \quad (\text{V}, 24)$$

Здесь  $A_n = \int_0^{\infty} x^n \varphi(x) dx; n = 0, 1, 2, \dots$

Величина  $A_0$  не связана с каким-либо предположением о природе поглощения и рассеяния и может быть экспериментально определена измерением излучения образца с равномерно распределенным радиоактивным веществом. Для достаточно больших значений  $t$  можно ограничиться первым членом разложения в ряд, и тогда  $D$  определяется из графика зависимости:

$$\frac{I_{\beta}}{I_{0\beta}} = \frac{A_0}{\varrho \sqrt{\pi Dt}}. \quad (\text{V}, 25)$$

Если учесть и второй член разложения в ряд, то из уравнения

$$\frac{I_{\beta} \sqrt{t}}{I_{0\beta}} = \frac{1}{\varrho \sqrt{\pi}} \left[ \frac{A_0}{\sqrt{D}} - \frac{A_1}{\sqrt{D^3 t}} \right] \quad (\text{V}, 26)$$

можно определить  $D$  из графика зависимости  $\frac{I_{\beta} \sqrt{t}}{I_{0\beta}}$  от  $1/\sqrt{t}$ .



Для определения величины  $A_0$  изготавливается образец из того же вещества, что и исследуемый, но с равномерно распределенной концентрацией радиоактивного вещества. Удобно для этой цели использовать тот же образец, на котором исследовалась диффузия, переплавив его после диффузионных опытов. Следует лишь следить за тем, чтобы толщина образца была больше слоя полного поглощения  $\beta$ -излучения.

Интенсивность  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения такого образца с равномерно распределенной концентрацией радиоактивного вещества (пренебрегая поглощением  $\gamma$ -излучения) может быть записана в виде

$$I_{\infty\beta} = N_{\infty} k_{\beta} S_{\infty} \int_0^{\infty} \varphi(x) dx = N_{\infty} k_{\beta} S_{\infty} A_0, \quad (\text{V}, 27)$$

$$I_{\infty\gamma} = N_{\infty} k_{\gamma} V_{\infty}. \quad (\text{V}, 28)$$

Здесь  $N_{\infty}$  — концентрация,  $k_{\beta}$ ,  $k_{\gamma}$  — коэффициенты пропорциональности между концентрацией и интенсивностью излучения для  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей соответственно;  $S_{\infty}$  и  $V_{\infty}$  — поперечное сечение и объем образца.

Отсюда получаем следующую формулу для  $A_0$ :

$$A_0 = \frac{I_{\infty\beta}}{I_{\infty\gamma}} \frac{N_{\infty} k_{\gamma} V_{\infty}}{N_{\infty} k_{\beta} S_{\infty}} = \frac{I_{\infty\beta} \delta_{\infty} k_{\gamma}}{I_{\infty\gamma} k_{\beta}}, \quad (\text{V}, 29)$$

$\delta_{\infty}$  — толщина образца; отношение  $k_{\gamma}/k_{\beta}$  может быть определено измерением интенсивности  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения активной поверхности диффузионного образца до отжига. Действительно, в начальный момент времени ( $t = 0$ ) интенсивность  $\beta$  и  $\gamma$  излучения активной поверхности диффузионного образца может быть выражена соотношениями

$$I_{0\beta} = QS k_{\beta} \varrho, \quad (\text{V}, 30)$$

$$I_{0\gamma} = QS k_{\gamma}, \quad (\text{V}, 31)$$

соответственно. Отсюда

$$\frac{k_{\gamma}}{k_{\beta}} = \frac{I_{0\gamma}}{I_{0\beta} \varrho}. \quad (\text{V}, 32)$$

Подставив значение  $k_{\gamma}/k_{\beta}$  в (V,29), получим следующую формулу для вычисления параметра  $A_0$ :

$$A_0 = \frac{I_{\infty\beta} I_{0\gamma}}{I_{\infty\gamma} I_{0\beta}} \delta_{\infty Q}. \quad (\text{V},33)$$

Обозначив  $\frac{I_{\infty\beta}}{I_{\infty\gamma}}$  через  $I_{\infty}$ ,  $\frac{I_{0\beta}}{I_{0\gamma}}$  через  $I_0$  и подставив (V,33) в (V,25), получим для коэффициента диффузии  $D$  окончательно

$$D = \frac{I_{\infty}^2 \delta_{\infty}^2}{I_0^2 \pi m^2}, \quad (\text{V},34)$$

где  $m$  — угловой коэффициент прямой  $I_{0\beta}/I_{\beta} = f\left(\frac{1}{\sqrt{t}}\right)$ .

Величина  $A_0$  зависит от интенсивности поглощения. Чем слабее излучение и чем больше поглощающая способность вещества, тем скорее достигается линейная зависимость между  $I_{\beta}/I_{0\beta}$  и  $t^{-\frac{1}{2}}$ . Поскольку в методе не сделано никаких предположений о функции  $\varphi(x)$ , то время отжига можно сократить (т. е. увеличить чувствительность метода), если регистрировать не весь  $\beta$ -спектр, а только его мягкую составляющую, что достигается применением соответствующих фильтров.

При измерении этим методом коэффициента самодиффузии серебра удалось добиться высокой степени точности (в пределах нескольких процентов).

В рассмотренных выше вариантах абсорбционного метода измерения коэффициентов диффузии предполагалось, что толщина нанесенного на поверхность образца слоя активного вещества мала по сравнению с диффузионным слоем. Кроме того, в случае самодиффузии считают, что скорость диффузии в нанесенном поверхностном слое такая же, как и в объеме образца. Однако при низких температурах и малой подвижности атомов эти условия не выполняются, так что в этом случае нельзя пренебрегать толщиной нанесенного слоя и происходящими в нем процессами.

В. М. Голиков и В. Т. Борисов [12] рассмотрели задачу измерения коэффициентов самодиффузии абсорбцион-

ным методом с помощью  $\beta$ -индикаторов, когда толщина нанесенного слоя вещества сравнима с толщиной диффузионного слоя и равна или больше слоя полного поглощения  $\beta$ -лучей. Решение диффузионной задачи для этого случая приводит к следующей приближенной зависимости концентрации в нанесенном слое от времени диффузионного отжига:

$$N(t) = N_0 \exp Z^2 \operatorname{erfc} Z, \quad (\text{V}, 35)$$

где

$$Z = \frac{\sqrt{Dt}}{h}. \quad (\text{V}, 36)$$

Здесь  $h$  — толщина нанесенного слоя,  $D$  — коэффициент самодиффузии в образце (предполагается, что в нанесенном поверхностном слое  $D_1 = \infty$ ).

Можно показать, что поскольку изменение интегральной интенсивности  $\beta$ -излучения образца вызвано в основном изменением концентрации радиоактивных атомов в нанесенном слое, то отношение интегральной интенсивности излучения образца после диффузионного отжига  $I(t)$  к интенсивности до отжига не зависит от функции  $\varphi(x)$ , характеризующей закон поглощения  $\beta$ -лучей в исследуемом веществе, так что

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp Z^2 \operatorname{erf} Z. \quad (\text{V}, 37)$$

Измерив на опыте значения  $I_t$  и  $I_0$ , можно по формуле (V,37) вычислить коэффициент диффузии  $D$ .

Можно в случае малых значений  $Z$  ( $Z < 0, 1$ ), разложив в ряд по значениям  $Z$  правую часть формулы (V,37), воспользоваться следующей приближенной формулой:

$$\frac{I_t}{I_0} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{h}}. \quad (\text{V}, 38)$$

Следует отметить, что если условия эксперимента таковы, что толщина нанесенного слоя  $h$  больше толщины слоя полного поглощения  $\beta$ -излучения, то величина  $I_t$  (а также  $I_t/I_0$ ) не зависит от испарения атомов из активного слоя.

В. П. Васильев и С. Г. Черноморченко [13], воспользовавшись основными соотношениями работы [12], развили метод, позволяющий производить непрерывные изме-

рения излучения в процессе отжига и таким образом определять скорость диффузии, не вынимая образца из печи.

Если  $dI(t)$  — число импульсов, регистрируемых счетчиком, помещенным над образцом, за время  $dt$ :

$$dI(t) = i(t) dt \quad (\text{V},39)$$

( $i(t)$  — число импульсов в единицу времени), то общее число импульсов, регистрируемых за промежуток времени от 0 до  $t$ , равно

$$I(t) = \int_0^t i(t) dt. \quad (\text{V},40)$$

Соответственно число импульсов  $I_0(t)$ , зарегистрированных счетчиком за такой же промежуток времени  $t$  до диффузионного отжига образца, равно

$$I_0(t) = \int_0^t i_0(t) dt. \quad (\text{V},41)$$

Поделив  $I(t)$  на  $I_0(t)$ , получаем следующую приближенную формулу для вычисления коэффициента диффузии [13]:

$$\frac{I(t)}{I_0(t)} = 1 - \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{V\bar{D}}{h} \sqrt{t}. \quad (\text{V},42)$$

Коэффициент диффузии  $D$  определяется по тангенсу угла наклона прямой  $\frac{I(t)}{I(0)} = f(\sqrt{t})$ .

Описанный метод был использован в работе [13] для исследования самодиффузии вольфрама. Схема прибора, в котором производились измерения, приведена на рис. 48. Колба была изготовлена из стекла noneкс и в верхней части имела толщину 150 мк, что обеспечивало прохождение  $\beta$ -излучения вольфрама через колбу.

До сих пор мы рассматривали абсорбционные методы измерения коэффициентов диффузии с помощью  $\beta$ -активных изотопов. Следует, однако, иметь в виду, что значительно большую точность дает метод, где в качестве «меченых» атомов используются  $\alpha$ -активные изотопы. В этом

случае счетчик, расположенный вблизи поверхности образца, измеряет фактическую суммарную активность радиоактивных атомов в слое, толщина которого  $x$  равна длине пробега  $\alpha$ -частиц в исследуемом веществе. Измерив интенсивность  $\alpha$ -излучения до и после диффузионного отжига

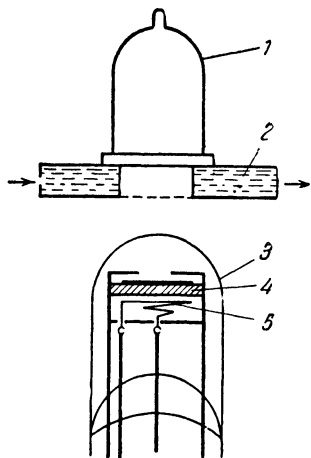


Рис. 48. Схематическое устройство прибора для непрерывного измерения диффузии [13].

1 — счетчик, 2 — система охлаждения, 3 — колба, 4 — образец, 5 — нагреватель.

и зная величину пробега  $\alpha$ -частиц, можно вычислить коэффициент диффузии, пользуясь обычными формулами, полученными при решении диффузионного уравнения в соответствии с граничными условиями каждого диффузионного опыта. В этих формулах (см. гл. IV) следует лишь заменить концентрацию диффундирующих частиц на эквивалентные значения интенсивности излучения.

Абсорбционный метод с применением  $\alpha$ -излучения впервые был использован Хевеши с сотрудниками [7] для определения коэффициента самодиффузии свинца в  $PbI_2$ . В последующем этот метод получил развитие и в работах других авторов (см., например, [14]) при исследовании коэффициен-

тов диффузии в ионных кристаллах.

Особую ценность представляет абсорбционный метод, если вместо  $\beta$ - или  $\alpha$ -излучения образца исследовать атомы отдачи, испускаемые активной поверхностью образца. В этом случае удастся измерять чрезвычайно малые коэффициенты диффузии, вплоть до значений порядка  $10^{-18}$  см<sup>2</sup>/сек.

Абсорбционный метод с использованием атомов отдачи применялся Б. Г. Лурье и А. Н. Муриным [15] для определения коэффициентов диффузии свинца в NaCl и AgBr. На поверхность исследуемого образца наносился тонкий слой радиоактивного изотопа свинца ThB, и после времени, необходимого для установления радиоактивного

равновесия между ThВ и продуктом его распада ThС (~ 4 часов), определялось количество ядер отдачи, испускаемых образцом. Для этого использовался прибор, схематически изображенный на рис. 48. Атомы отдачи в этом случае получают в результате распада ThС и представляют собой атомы радиоактивного изотопа таллия (ThС")

периодом полураспада, равным 3,1 мин. Количество собранного на коллекторе (рис. 49) радиоактивного изотопа таллия (ThС") пропорционально количеству ThВ на поверхности образца. После определения количества атомов отдачи образец подвергался диффузионному отжигу,

и после установления радиоактивного равновесия снова определялось количество атомов отдачи, испускаемых поверхностью образца. Вследствие диффузии свинца в глубь образца после отжига за пределы образца вылетят только те атомы отдачи, которые находятся в веществе не глубже, чем величина пробега атомов отдачи. Поэтому относительное изменение количества атомов отдачи, испускаемых активной поверхностью образца, в соответствии с граничными условиями этой задачи можно записать в виде [15]

$$A = \frac{A_t}{A_0} = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^a e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \left(1 - \frac{x}{a}\right) dx, \quad (V,43)$$

где  $a$  — пробег атомов отдачи. Величина  $\left(1 - \frac{x}{a}\right)$  учитывает фактор рассеяния.

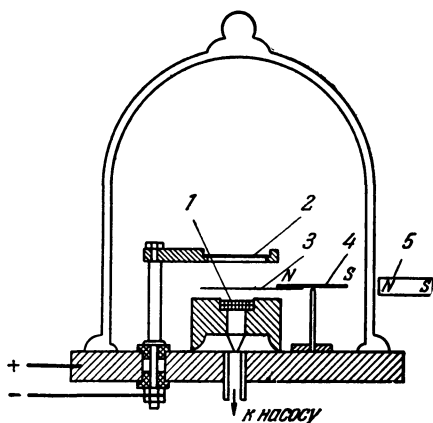


Рис. 49. Устройство для измерения ядер отдачи [15].

1 — образец, 2 — коллектор, 3 — экран, 4 — магнитная стрелка, 5 — постоянный магнит

После интегрирования (V,43) получаем

$$A = 2 \operatorname{erf} Z_1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{Z_1} \left(1 - e^{-\frac{Z_1^2}{2}}\right), \quad (\text{V},44)$$

где

$$Z_1 = \frac{a}{\sqrt{2Dt}}.$$

Зависимость (V,44) является универсальной для любых атомов отдачи (рис. 50).

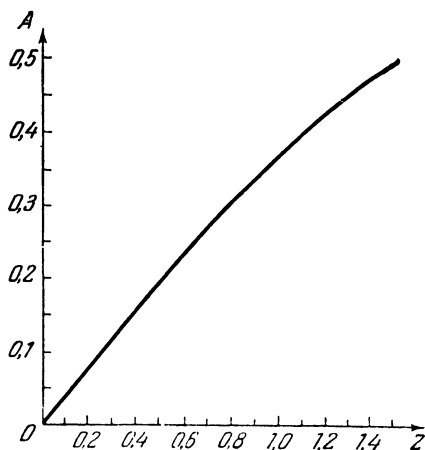


Рис. 50. График зависимости  $A=f(Z)$  (формула (V, 44)).

Определив значение  $A$  для времени отжига  $t$  и зная величину пробега  $a$ , можно, пользуясь этим графиком, вычислить коэффициент диффузии  $D$ .

Таким образом, в этом методе для определения коэффициента диффузии необходимо знать значение пробега атомов отдачи в исследуемом веществе, что связано с дополнительными исследованиями. Однако при измерениях очень малых коэффициентов диффузии такие исследования всегда будут оправданы, поскольку абсорбционный метод с использованием атомов отдачи позволяет добиться рекордной чувствительности при измерениях коэффициентов диффузии в твердых телах.

#### § 4. Метод продольного среза

В 1948 г. Г. Кучинский [16] предложил метод измерения коэффициентов диффузии, который впоследствии получил название «метода продольного среза». Одна из торцовых поверхностей прямоугольного (или цилиндриче-

ского) образца длиной порядка сантиметра покрывается тонким слоем диффузионного вещества, «меченного» радиоактивным изотопом. После диффузионного отжига шлифованием или электролитическим травлением зачищается боковая плоскость, перпендикулярная к активной, и с помощью детектора радиоактивного излучения (счетчика) исследуется распределение активности вдоль поверхности среза. Для этой цели удобно поместить образец в свинцовую коробку с подвижной заслонкой (экраном), позволяющей частично или полностью перекрывать поток излучения от образца к детектору (рис. 51).

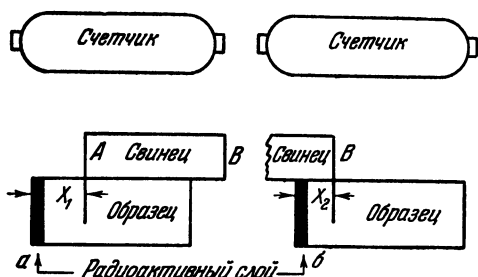


Рис. 51. Схематическое расположение счетчика и образца в методе Кучинского [16].

Для исследования распределения интенсивности излучения вдоль среза поступают следующим образом: устанавливают заслонку так, чтобы конец ее  $A$  находился на некотором расстоянии (произвольном) от активного слоя, и измеряют при этом интегральную интенсивность излучения  $I_1$ . Затем заслонку перемещают влево так, чтобы другой конец ее  $B$  занял положение  $x_2$ , при котором интенсивность излучения этой части образца  $I_2$  в точности равнялась бы  $I_1$ . Нетрудно показать, что при этих условиях значения  $I_1$  и  $I_2$  могут быть выражены в виде

$$I_1 = \frac{1}{2} b I_0 \alpha \operatorname{erf} \frac{x_1}{2 \sqrt{Dt}}, \quad (\text{V}, 45\text{a})$$

$$I_2 = \frac{1}{2} b I_0 \alpha \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x_2}{2 \sqrt{Dt}} \right). \quad (\text{V}, 45\text{б})$$



Здесь  $\alpha$  — множитель, связанный с поглощением,  $b$  — толщина образца,  $I_0$  — начальная интенсивность излучения активной поверхности образца.

Из условия  $I_1 = I_2$  получаем

$$\operatorname{erf} y_1 + \operatorname{erf} y_2 = 1, \quad (\text{V}, 46)$$

где

$$y_1 = \frac{x_1}{2(Dt)^{1/2}}, \quad (\text{V}, 47)$$

$$y_2 = \frac{x_2}{2(Dt)^{1/2}}. \quad (\text{V}, 48)$$

Заменив в (V, 46)  $y_2$  через  $y_1$ , имеем

$$\operatorname{erf} y_1 + \operatorname{erf} \frac{x_2}{x_1} y_1 = 1. \quad (\text{V}, 49)$$

Это уравнение может быть решено графически. Поэтому, если известно  $y_1$  и время диффузионного отжига  $t$ , то  $D$  можно вычислить из соотношения

$$D = \left(\frac{1}{t}\right) \left(\frac{x_1}{2y_1}\right)^2. \quad (\text{V}, 50)$$

Как видно из (V, 50), определение коэффициента диффузии этим методом не зависит от знания коэффициента поглощения и первоначальной интенсивности излучения радиоактивного слоя на поверхности образца. Однако для того, чтобы пользоваться этим методом для измерения коэффициентов диффузии, требуется, чтобы диффузионный слой был достаточно большим, по крайней мере больше, чем погрешность в определении  $x_1$  и  $x_2$ . Это будет иметь место при больших временах отжига (или больших коэффициентах диффузии) и очень точной методике определения  $x_1$  и  $x_2$ : с погрешностью не более 10 мк. Следует также иметь в виду, что приведенные выше расчеты справедливы, когда длина образца велика по сравнению с  $x_1$  и  $x_2$ .

Для исследования распределения концентрации радиоактивных атомов вдоль поверхности продольного среза используются также радиографические методы. Специальные чувствительные фотопластинки экспонируются путем прямого контакта с поверхностью среза, а затем посредством фотометрирования определяется распреде-

ление интенсивности излучения. Этот метод был использован в работе [17] для определения коэффициентов диффузии олова в железе и никеле. После диффузионного отжига образцов приготавливались косые срезы с активных поверхностей с наклоном от  $20'$  до  $1^\circ$ , затем эти образцы радиографировались на специальных фотопластинках. Полученный контактный отпечаток фотометрировался вдоль линии, лежащей в плоскости среза, и определялась плотность почернения в зависимости от глубины диффузионного слоя. Отсчет плотности почернения производился через каждые  $0,05$  мм, что соответствовало глубине диффузии порядка  $1$  мк. Поскольку граничные условия соответствовали решению диффузионного уравнения для случая диффузии из тонкого слоя в полубесконечное тело, то для вычисления коэффициента диффузии была использована формула (IV,19).

Связь между плотностью почернения  $S$ , удельной активностью  $i$  и продолжительностью экспозиции  $t$  выражается в этом случае уравнением

$$S = \gamma (\lg it - \alpha). \quad (V,51)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\gamma$ —коэффициенты, зависящие от типа и энергии излучения, фотоэмульсии, способа проявления и выбора единиц удельной активности. Сопоставление (V,1) с (V,51) показывает, что между  $S$  и  $x^2$  должна существовать линейная зависимость. Построив график зависимости  $S$  от  $x^2$ , можно по угловому коэффициенту вычислить коэффициент диффузии  $D$ . Постоянные  $\alpha$  и  $\gamma$  определяются эмпирически с помощью эталонов.

При помощи радиографического метода (снятие контактных отпечатков) в работе [17] удалось отдельно исследовать объемную диффузию и диффузию по границам зерен для олова в железе и никеле.

## § 5. Метод электронно-дырочного перехода

Среди «полупроводниковых» методов измерения коэффициентов диффузии наиболее распространен в настоящее время метод электронно-дырочных переходов.

Как известно, одной из характерных особенностей полупроводников является то, что введением донорных

или акцепторных примесей можно придавать полупроводниковому материалу электронный или дырочный характер проводимости. Так, например, введение в германий в качестве примеси элементов V группы периодической системы Менделеева делает его электронным, а введение элементов III группы — дырочным.

Введение соответствующих примесей (акцепторных в случае электронных полупроводников и донорных — в случае дырочных) в поверхностный слой образца приводит к возникновению достаточно узких переходных областей, где характер проводимости вещества изменяется с электронного на дырочный или наоборот. Эти переходные области — электронно-дырочные (или дырочно-электронные) переходы \*) при диффузионном отжиге перемещаются в направлении градиента концентрации диффундирующей примеси. При этом скорость перемещения перехода будет определяться скоростью диффузии перемещающейся примеси. Поэтому, исследуя скорость перемещения границы электронно-дырочного перехода в зависимости от температуры и времени диффузионного отжига, можно по полученным данным вычислить коэффициент диффузии.

Метод электронно-дырочных переходов по самой своей сущности применим лишь к измерениям коэффициентов диффузии акцепторных примесей в электронных полупроводниках и донорных примесей в дырочных.

Глубина залегания электронно-дырочного перехода и его форма (обрывистый переход или размытый) при заданной температуре и времени диффузионного отжига в каждом случае обуславливаются также граничными условиями опыта (диффузия из тонкого слоя, нанесенного на поверхность образца, диффузия из толстого слоя, диффузия из газовой фазы и т. д.). Для определенности мы рассмотрим здесь случай диффузии из тонкого слоя диффундирующего вещества, нанесенного на одну из поверхностей «полубезграничного» образца. Другие граничные условия требуют лишь других исходных соотношений

---

\*) Обычно их называют  $n-p$  (или  $p-n$ )-переходами ( $p$ —positiv,  $n$ —negativ).

для вычисления коэффициента диффузии, но методически с точки зрения измерения глубины залегания электронно-дырочного перехода, ничем не отличаются от рассматриваемого случая.

Распределение концентрации диффундирующих частиц в рассматриваемом случае описывается уравнением (IV,11). Поэтому, если диффундирующее вещество электрически активно и каждый атом, проникший в исследуемый образец, создает там электрон или дырку, то уравнение (IV,11) выражает также и характер распределения концентрации введенных носителей тока в этом образце. Электронно-дырочный переход в образце возникает в том месте, где концентрация носителей тока  $n(x)$ , вносимых примесными атомами, становится равной концентрации противоположных по знаку заряда исходных носителей тока  $n_0$  в исследуемом образце. Ситуация, которая имеет место в этом случае, иллюстрируется рис. 52. Как видно из этого рисунка, справа от границы перехода  $x_0$  образец обладает иным характером проводимости, нежели слева. Искомый коэффициент диффузии  $D$  может быть вычислен в этом случае из уравнения

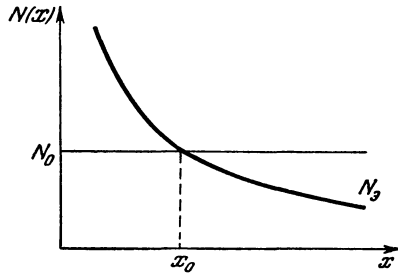


Рис. 52. Возникновение электронно-дырочного перехода при диффузии донорной примеси в дырочный полупроводник.

$$x_0 = 2(Dt)^{1/2} \left\{ \lg \left[ \frac{Q}{N_0} (\pi Dt)^{-1/2} \right] \right\}^{1/2}, \quad (\text{V},52)$$

которое получается логарифмированием (IV,19) и подстановкой значений  $x=x_0$  и  $N(x)=n_0$  ( $\equiv N_0$ ).

Величина  $N_0$  ( $=n_0$ ) — значение равномерно распределенной исходной концентрации носителей тока в исследуемом образце — определяется измерением эффекта Холла до диффузионного отжига образца. Она связана с постоянной

Холла  $R$  простым соотношением:

$$n_0 = \frac{3\pi}{8e} \frac{1}{R}, \quad (\text{V}, 53)$$

где  $e$  — заряд электрона \*).

Таким образом, определение коэффициента диффузии при заданной температуре опыта здесь в основном сводится к точному измерению  $x_0$  — расстояния электронно-дырочного перехода от граничной поверхности образца, что может быть сделано под микроскопом с помощью тонкого металлического зонда по знаку выпрямления или по знаку коэффициента термоэ.д.с. В первом случае обычно пользуются тонким вольфрамовым зондом и простейшей измерительной схемой, предназначенной для исследования детекторных свойств полупроводников. Во втором случае пользуются горячим зондом («термозондом»), подключенным к гальванометру. Увеличение «разрешающей способности» достигается в этом методе тем, что после диффузионного отжига образец стачивается на клин (со стороны диффузионной поверхности) под небольшим углом и зонд перемещают по этой поверхности.

Подготовка образцов к диффузионному отжигу в методе электронно-дырочных переходов такая же, как и в методе измерения коэффициента диффузии последовательным снятием слоев. На одну из пришлифованных поверх-

---

\*) Для большинства примесей в германии и кремнии энергия активации носителей тока сравнима со значением  $kT$  при комнатной температуре и каждый примесный атом является поставщиком одного электрона или дырки. Поэтому, как уже отмечалось выше, измеренное при комнатной температуре значение концентрации носителей тока в точности равно концентрации примесей  $N_0$ . Однако в ряде случаев энергия активации носителей тока во много раз больше значения  $kT$  при комнатной температуре, и утверждение о равенстве концентрации примесных атомов и носителей тока (при комнатной температуре) несправедливо. В этом случае измеренная при комнатной температуре концентрация носителей тока связана с исходной концентрацией примесей  $N_0$  соотношением

$$n_0 = \frac{2^{1/2}}{h^{3/4}} (2\pi m^* kT)^{3/4} N_0^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{a,g}}{2kT}\right). \quad (\text{V}, 54)$$

Здесь  $m^*$  — эффективная масса носителей тока, а  $E_{a,g}$  — локальный уровень акцепторной или донорной примеси соответственно.

ностей образца электролитическим способом или испарением в вакууме наносят тонкий слой диффундирующего вещества и подвергают образец диффузионному отжигу в вакууме или в атмосфере инертного газа.

Как видно из приведенной выше формулы (V,52), коэффициент диффузии  $D$  связан с измеренными на опыте величинами  $x_0$ ,  $N_0$ ,  $Q$  и  $t$  сложной логарифмической зависимостью. Нетрудно, однако, убедиться, что логарифмический член мало меняется с изменением входящих в него величин. Поэтому в каждом отдельном случае можно оценить этот член сначала приблизительно, а затем методом последовательных приближений получить любую степень точности.

В том случае, когда к измерениям предъявляются требования большой точности, следует обратить внимание также и на другое обстоятельство. При определении границы электронно-дырочного перехода с помощью термозонда, полученное значение  $x$ , как правило, несколько отличается от действительного значения  $x_0$ , где концентрация носителей тока, обусловленных диффузией примесных атомов, в точности равна концентрации исходных носителей тока в образце. В случае дырочного полупроводника это значение будет несколько меньшим, а в случае электронного полупроводника — несколько большим действительного значения  $x_0$  (отсчет ведется от граничной поверхности диффузии). Такое различие обусловлено тем, что при наличии носителей тока двух знаков (что имеет место в переходной области) коэффициент термоэ.д.с.  $\alpha$  в полупроводниках зависит не только от концентрации, но также от подвижностей и эффективных масс носителей тока:

$$\alpha = \frac{k}{\sigma} \left[ pu_p \left( A + \lg \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{ph^3} \right) - nu_n \left( A + \lg \frac{2(2\pi m^* - kT)^{3/2}}{nh^3} \right) \right]. \quad (\text{V,54a})$$

Здесь  $\sigma$  — удельная электропроводность, а  $p$ ,  $u_p$ ,  $m^*$  и  $n$ ,  $u_n$ ,  $m^*$  — концентрация, подвижность и эффективная масса для дырок и электронов соответственно;  $A$  — постоянная, зависящая от характера связи исследуемого полупроводника. Поскольку различие в эффективных массах

здесь мало сказывается (из-за логарифмической зависимости), то равенство нулю коэффициента термоэд.с. определяется условием:  $pn_p = nu_n$ . Поэтому для точного определения  $x_0$  (координаты, соответствующей условию  $p = n$ ) следует величину  $n_0$  в (V,52) умножить на отношение подвижности вводимых носителей тока к подвижности основных носителей тока. Уравнение (V,52) преобразуется тогда к виду

$$x_0 = 2(Dt)^{1/2} \left\{ \lg \left[ \frac{Q}{N_0} \frac{u_p \cdot n}{u_n \cdot p} (\pi Dt)^{-1/2} \right] \right\}^{1/2}. \quad (\text{V},55)$$

Эта поправка, как правило, незначительна (для германия  $\sim 3-5\%$ ), и в большинстве случаев ею можно пренебречь.

Вместо стачивания образца на клин и определения границы электронно-дырочного перехода перемещением термозонда по сточенной поверхности иногда удобнее последовательно стачивать с образца тонкие слои, параллельные исходной диффузионной поверхности, и каждый раз определять термозондом характер проводимости сточенной поверхности. Расстояние от граничной поверхности до электронно-дырочного перехода можно определить по весу снятого вещества или прямыми измерениями с помощью оптиметра.

Некоторым видоизменением описанного здесь метода электронно-дырочных переходов является примененный Фулером [18] «метод двух образцов». Сущность этого метода заключается в одновременном определении границ электронно-дырочного перехода в двух образцах с различной начальной проводимостью  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Если различие в значениях  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  обусловлено лишь различием начальных значений концентрации носителей тока (предполагается, что подвижность носителей тока в обоих образцах одинакова), то, например, образование электронно-дырочного перехода в каждом из образцов после диффузионного отжига в парах исследуемой примеси будет соответствовать условию

$$\frac{\sigma_1}{eu} = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x_1}{2(Dt)^{1/2}}, \quad (\text{V},56a)$$

$$\frac{\sigma_2}{eu} = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x_2}{2(Dt)^{1/2}}. \quad (\text{V},56b)$$

Величины  $\frac{\sigma_1}{eu}$  и  $\frac{\sigma_2}{eu}$  представляют собой значения концентрации носителей тока (равные концентрации примесей) в исследуемых образцах до диффузионного отжига;  $x_1$  и  $x_2$  — расстояния от граничной поверхности до электронно-дырочного перехода в первом и втором образце соответственно. Пользуясь экспериментальными данными для  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  и зная  $t$ , нетрудно вычислить из отношения величин  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  коэффициент диффузии  $D$  и поверхностную концентрацию  $c_0$ :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\operatorname{erfc} \frac{x_1}{2(Dt)^{1/2}}}{\operatorname{erfc} \frac{x_2}{2(Dt)^{1/2}}}. \quad (\text{V},57)$$

Воспользовавшись асимптотической формулой для  $\operatorname{erfc} Z$ , при больших  $Z$  (что обычно и имеет место при образовании электронно-дырочных переходов в достаточно чистых образцах), можно получить следующую приближенную формулу для вычисления коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{4t} \frac{x_2^2 - x_1^2}{\ln \frac{\sigma_1 x_2}{\sigma_2 x_1}}. \quad (\text{V},58)$$

Если граничные условия опыта соответствуют решению уравнения для случая диффузии из тонкого слоя, расположенного на поверхности  $x = 0$  (см. IV (19)), то для вычисления коэффициента диффузии применима формула

$$D = \frac{1}{4t} \frac{x_2^2 - x_1^2}{\ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}}. \quad (\text{V},59)$$

«Метод двух образцов», как это видно из (V,58) и (V,59), требует более точного определения значений  $x_1$  и  $x_2$ , чем в обычном методе электронно-дырочных переходов, поскольку здесь значения  $x_1$  и  $x_2$  входят в квадрате, что ведет к удвоению погрешности. Точные данные для коэффициентов диффузии при этом методе можно получить, если пользоваться образцами, значительно различающимися по удельной проводимости. Однако при этом предполагается, что коэффициент диффузии в обоих образцах



одинаков и не зависит от концентрации примесей. Последнее, как известно, не всегда справедливо. Кроме этого, здесь накладывается ограничение на применимость этого метода для изучения влияния третьей компоненты на скорость диффузии.

Методом электронно-дырочных переходов выполнено большинство исследований по диффузии в германии и кремнии. Недавно Блэм и Крёгер [19], видоизменив расчетные формулы в соответствии с предположенным ими механизмом диффузии, использовали метод электронно-дырочных переходов для исследования коэффициентов диффузии меди в PbS. Мы кратко изложим здесь исходные предположки и приведем вывод расчетных формул, которые были использованы в этой работе.

Предполагается, что медь находится в кристаллах PbS в двух состояниях: 1) в виде атомов замещения, занимая вакантные узлы катионов ( $Pb^{2+}$ ) и 2) в виде атомов внедрения — размещаясь в междоузлиях кристаллической решетки. При этом атомы меди в вакантных узлах являются акцепторами, а в междоузлиях — донорами. Проникая в объем PbS, атомы меди прежде всего стремятся занять катионные вакантные узлы, и лишь после того как все эти узлы заняты, начинается размещение меди в междоузлиях.

Наличие в PbS меди в равном количестве в вакантных узлах и междоузлиях приводит к взаимной компенсации электрических зарядов, и характер проводимости образцов остается таким же, как и до введения меди. Если концентрация меди в междоузлиях ( $Cu_i^+$ ) больше концентрации меди в вакансиях ( $Cu_c^+$ ), то кристаллы PbS приобретают электронную проводимость, если  $Cu_i^+ < Cu_c^+$  — дырочную. Далее предполагается (и это подтверждено экспериментально), что скорость диффузии меди в вакантных узлах намного меньше скорости диффузии меди в междоузлиях, так что ею можно пренебречь, полагая, что перемещается только медь в междоузлиях. При этом следует различать два случая: 1) наличие слабой связи между ионами  $Cu_c^+$  и  $Cu_i^+$ ; в этом случае все ионы  $Cu_i^+$  свободны и участвуют в диффузии; 2) наличие сильной связи между ионами  $Cu_c^+$  и  $Cu_i^+$ ; в этом случае подвижной является лишь та часть ионов в междоузлиях, которая не участвует в электронно-дырочной связи. В зависимости от наличия силь-

ной или слабой связи коэффициент диффузии  $D_1$ , измеренный методом электронно-дырочных переходов (наблюдением скорости перемещения границы перехода), будет иметь различные значения.

Рассмотрим сначала случай сильной связи. На рис. 53 по оси ординат отложены значения концентрации: ионов меди в вакансиях ( $\text{Cu}_c^+$ ), свободных вакансий ( $V_c^+$ ), ионов

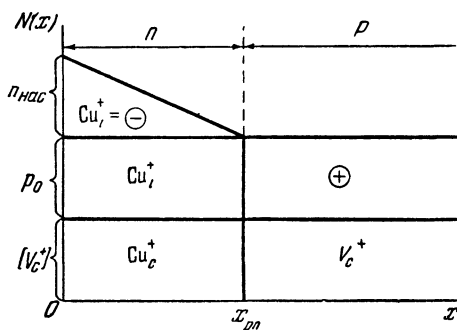


Рис. 53. Схематическое изображение распределения концентрации при диффузии меди в PbS для случая сильной связи.

меди в междоузлиях, участвующих в электронно-дырочной связи ( $\text{Cu}_i^+$ ), некомпенсированных дырок ( $p_0$ ) и свободных электронов ( $n_{\text{нас}}$ ), соответствующих ионам меди в междоузлиях, не участвующим в электронно-дырочной связи.

Количество атомов меди, которое пройдет за время  $dt$  в направлении диффузии через поперечное сечение образца в  $1 \text{ см}^2$ , в соответствии с первым законом Фика ( $B, 1'$ ), может быть приближенно записано в виде

$$N_{\text{Cu}} dt = D_1 \frac{n_{\text{нас}}}{x_{pn}} dt. \quad (\text{V}, 60)$$

Если скорость перемещения фронта меди  $v = \frac{dx}{dt}$ , то с другой стороны,

$$N_{\text{Cu}} dt = v(p_0 + [V_c^+]) dt. \quad (\text{V}, 61)$$

Подставив первое уравнение во второе и интегрируя,

получаем:

$$D_1 = \frac{p_0 + [V_c^+]}{n_{\text{нас}}} \frac{x_{pn}^2}{2t}. \quad (\text{V}, 62)$$

В том случае, когда исходные образцы PbS не содержат чужеродных примесей,  $p_0 \cong V_c^+$  и уравнение (V, 62) принимает следующий вид:

$$D_1 = \frac{p_0}{n_{\text{нас}}} \frac{x_{pn}^2}{t}; \quad (\text{V}, 63)$$

здесь  $p_0$  — концентрация дырок в исходном образце,

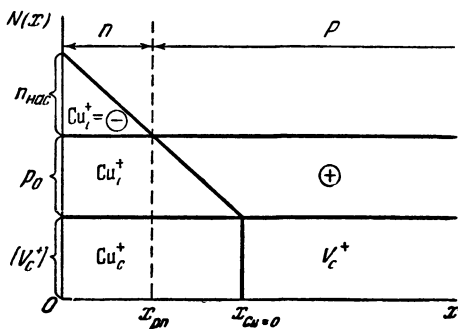


Рис. 54. Схематическое изображение распределения концентрации при диффузии меди в PbS для случая слабой связи.

$n_{\text{нас}}$  — концентрация электронов, когда достигнуто насыщение образца медью (при данной температуре),  $x_{pn}$  — граница электронно-дырочного перехода, измеренная с помощью термозонда,  $t$  — время диффузионного отжига;  $p_0$  и  $n_{\text{нас}}$  определяются измерениями эффекта Холла.

Рассмотрим теперь случай слабой связи. Как видно из рис. 54, в этом случае фронт «неподвижной» меди опережает фронт электронно-дырочного перехода. Аналогично случаю сильной связи можно записать следующие два уравнения:

$$N_{\text{Cu}} dt = D_{11} \frac{n + p_0}{x_{\text{Cu}=0}} dt, \quad (\text{V}, 64)$$

$$N_{\text{Cu}} dt = v [V_c^+] dt = [V_c^+] dx. \quad (\text{V}, 65)$$

Отсюда

$$D_{11} = -\frac{x_{Cu=0}^2 [V_c^*]}{2t n + p_0}. \quad (V,66)$$

Положение границы электронно-дырочного перехода  $x_{pn}$  относительно границы фронта «неподвижной» меди  $x_{Cu=0}$  определяется из соотношения

$$\frac{x_{pn}}{x_{Cu=0}} = \frac{n_{нас}}{n_{нас} + p_0}. \quad (V,67)$$

Выразив значение  $x_{Cu=0}$  через  $x_{pn}$  по формуле (V,67), мы получаем следующее уравнение для  $D_{11}$ :

$$D_{11} = \frac{x_{pn}^2 (n_{нас} + p_0) [V_c^*]}{2t n_{нас}^2}. \quad (V,68)$$

В том случае, когда

$$p_0 = [V_c^*],$$

уравнение (V,68) принимает следующий вид:

$$D_{11} = \frac{x_{pn}^2 (n_{нас} + p_0) p_0}{2t n_{нас}^2}; \quad (V,69)$$

отсюда отношение коэффициентов диффузии  $D_{11}/D_1$ :

$$\frac{D_{11}}{D_1} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{p_0}{n_{нас}} \right).$$

Процессы диффузии примесей в полупроводниках часто приводят к ситуации, аналогичной только что рассмотренной для PbS. Сочетание методики электронно-дырочных переходов при исследовании диффузии с одним из радиоактивных методов может дать важные сведения о характере связи (сильная или слабая) между примесными ионами в междоузлиях и вакантных узлах исследуемого кристалла.

## § 6. Метод фотоэ. д. с.

При измерении коэффициентов диффузии методом электронно-дырочных переходов часто возникает одна трудность методического порядка, которая может повлиять на результаты измерений и зачастую привести к лож-

ным выводам. Как уже указывалось выше, граница электронно-дырочного перехода определяется обычно под микроскопом с помощью горячего или холодного металлического зонда. Установка такого зонда под микроскопом и наблюдение за его перемещением, как правило, требует освещения поверхности образца хотя бы небольшой лам-

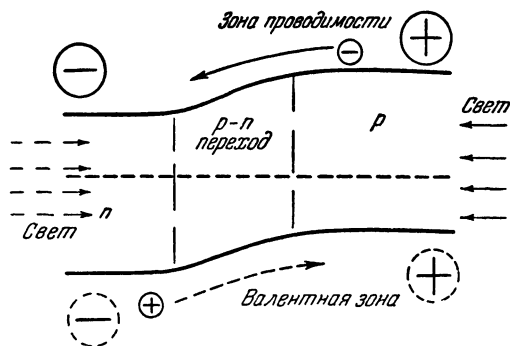


Рис. 55. Возникновение фотоэ. д. с. при освещении электронно-дырочного перехода (штриховая линия — уровень химического потенциала).

почкой накаливания. Однако при наличии электронно-дырочного перехода такое освещение приводит к появлению фотоэ.д.с. (рис. 55), которая, накладываясь, например, на измеряемую термоэ.д.с., часто совершенно искажает результаты измерений и приводит к ошибочным выводам. Последнее можно наглядно проиллюстрировать на следующем примере: пусть сошлифованный на клин после диффузионного отжига образец имеет структуру, схематически изображенную на рис. 56. Если перемещать термозонд, соединенный с гальванометром, по сошлифованной поверхности образца, то нетрудно убедиться, что в области дырочной проводимости поверхность при нагреве заряжается отрицательно, а в области электронной проводимости — положительно (относительно холодной части образца). Если поверхность образца освещается лампочкой накаливания, то в дополнение к термоэ.д.с. возникает еще и фотоэ.д.с. При этом независимо от того, как производится освещение, освещается ли дырочная

область или лишь электронная область, или одновременно освещается вся сошлифованная поверхность кристалла, поверхность со стороны дырочной области всегда заряжается положительно, а со стороны электронной области — отрицательно. Последнее нетрудно уяснить себе из рис. 55: электронно-дырочный переход как бы «сортирует» фотоносители тока, отправляя электроны в электронную область проводимости, а дырки — в дырочную.

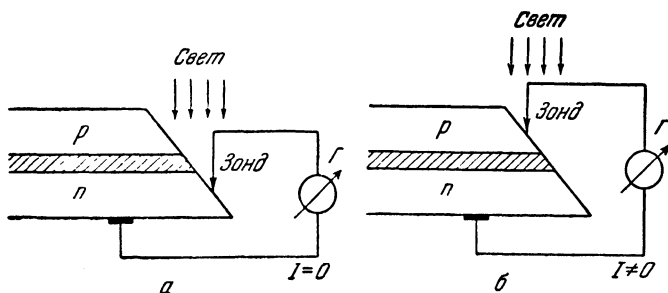


Рис. 56. Иллюстрация к методу определения границы электронно-дырочного перехода с помощью тонкого зонда.

В случае тонкого вольфрамового зонда, как это имеет место в методе электронно-дырочных переходов, сильный нагрев острия с помощью подогревной электрической пещки затруднителен, вследствие чего возникающая термоэ.д.с. мала и сравнима, а иногда даже и меньше фотоэ.д.с., возникающей при освещении поверхности образца. Поскольку гальванометр, соединенный с зондом, измеряет суммарную термо- и фотоэ.д.с., то в случае, когда  $|V_{\text{фото}}| > |V_{\text{термо}}|$ , получается следующая картина: до тех пор, пока зонд перемещается по кристаллу слева от электронно-дырочного перехода так, что электрическая цепь замыкается через последний, показание гальванометра соответствует знаку фотоэ.д.с. Если переместить зонд в область правее перехода (так что электрическая цепь будет замыкаться, минуя электронно-дырочный переход), то направление отклонения стрелки гальванометра будет соответствовать знаку термоэ.д.с., так как фотоэ.д.с. в этой цепи не включена. Поскольку в нашем случае знак фотоэ.д.с. в области слева от электронно-дырочного перехода

совпадает со знаком термоэ.д.с. в области справа от него, то при такой методике измерения зачастую можно и не обнаружить наличия электронно-дырочного перехода. Даже в том случае, когда фотоэ.д.с. меньше по величине термоэ.д.с., эти обстоятельства вносят существенные затруднения в определение границы электронно-дырочного перехода.

Указанные выше затруднения в методе электронно-дырочных переходов могут быть устранены, если устранить освещение перехода, выключая, например, лампочку на время измерения. Однако возникающая при освещении поверхности кристалла фотоэ.д.с. может быть использована и для обнаружения границы электронно-дырочного перехода и служить основой другого метода измерения коэффициентов диффузии в полупроводниках.

Для осуществления этого метода может быть использована та же установка, что и в методе электронно-дырочного перехода. В отличие от первого здесь не требуется ни нагрева зонда, ни пропускания тока от постороннего источника э.д.с. (как это имеет место, когда границу перехода определяют по знаку выпрямления). Для определения границы электронно-дырочного перехода вся сточенная поверхность образца равномерно освещается небольшой лампочкой накаливания и зондируется металлическим зондом (холодным), соединенным с гальванометром. Если перемещать зонд слева направо (см. рис. 56), то из-за наличия фотоэ.д.с. стрелка гальванометра будет отклоняться до тех пор, пока зонд будет перемещаться по поверхности кристалла слева от перехода. В области кристалла правее перехода стрелка гальванометра перестанет отклоняться, так как в этом случае источник фотоэ.д.с. окажется вне цепи гальванометра. Определив под микроскопом положение зонда относительно исходной (не сошлифованной) поверхности образца, мы, таким образом, определяем глубину залегания электронно-дырочного перехода, а воспользовавшись соотношением (V,52), нетрудно отсюда высчитать и значение коэффициента диффузии.

Следует ожидать, что метод фотоэ.д.с. будет значительно чувствительнее обычного метода электронно-дырочных переходов, поскольку он лишен тех недостатков, о которых речь шла выше. Что же касается точности лока-

лизации границы электронно-дырочного перехода, то, как и в первом случае, предел точности здесь лимитируется размерами (диаметром) острия зонда.

Метод фотоэ.д.с., очевидно, может быть значительно усовершенствован с точки зрения чувствительности и точности измерения, если воспользоваться достаточно тонким световым зондом, сравнимым с толщиной электронно-дырочного перехода. В этом случае фотоответ будет получен тогда, когда световой зонд осветит электронно-дырочный переход.

Измерительная установка со световым зондом будет, естественно, более сложной, чем с обычным металлическим зондом, прежде всего из-за трудности получения тонкого светового зонда. Кроме того, в этом случае потребуется дополнительное усиление фотосигнала.

### § 7. Метод электропроводности

Этот метод основан на определении коэффициента диффузии по изменению электропроводности отдельных участков образца после диффузионного отжига.

Рассмотрим сначала случай частичного диффузионного насыщения образца при отжиге его в парах быстро диффундирующей примеси. Предполагается, что в результате такого отжига в образце не возникают электронно-дырочные переходы, а диффузия примеси приводит лишь к увеличению электропроводности образца. Коэффициент диффузии в этом случае может быть вычислен из соотношения

$$D = \frac{(fd)^2}{5,4t}, \quad (V,70)$$

где  $d$  — толщина образца в *см*,  $t$  — время диффузионного отжига в *сек*, а  $f$  — множитель, характеризующий степень насыщения образца исследуемой примесью (по отношению к значению растворимости этой примеси при данной температуре).

Величина  $f$  определяется из следующего отношения:

$$f = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}. \quad (V,71)$$

Здесь  $\sigma_0$  и  $\sigma_t$  — значения электропроводности образца,



измеренные при комнатной температуре до и после диффузионного отжига.  $\sigma_\infty$  — электропроводность образца при полном и равномерном насыщении его исследуемой примесью. (При этом предполагается, что подвижность носителей тока не зависит от концентрации примеси.) В более общем случае величина  $f$  определяется из следующего отношения:

$$f = \frac{\frac{\sigma_t - \sigma_0}{u_t - u_0}}{\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{u_\infty - u_0}}, \quad (\text{V},72)$$

где  $u_0$ ,  $u_t$  и  $u_\infty$  — соответствующие значения подвижности.

Методика измерения электропроводности ( $\sigma_0$ ,  $\sigma_t$ ,  $\sigma_\infty$ ) иллюстрируется рис. 57.

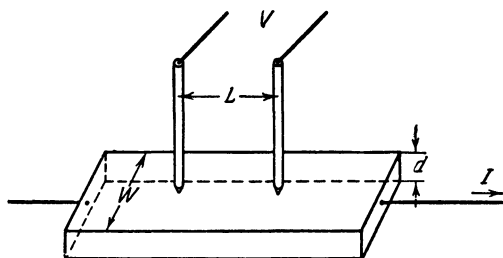


Рис. 57. Иллюстрация к компенсационному методу измерения сопротивления поверхностных слоев.

$L$  — расстояние между зондами;  $V$  — разность потенциалов;  $I$  — ток через образец.

Формула (V,70) для определения коэффициента диффузии выведена при следующих предположениях:

1) распределение концентрации диффундирующей примеси в образце описывается интегралом ошибок Гаусса (формула (IV,24));

2) образец изготовлен в виде тонкой пластинки ( $d \ll W$ , см. рис. 57);

3) время диффузионного отжига выбрано таким образом, что концентрационные кривые с обеих сторон образца практически не перекрываются.

Другой метод определения коэффициента диффузии по изменению электропроводности связан с последовательным снятием слоев с образца. В отличие от предыдущего метода в этом случае требуется, чтобы диффузия исследуемой примеси приводила к возникновению  $p$ — $n$ -перехода,

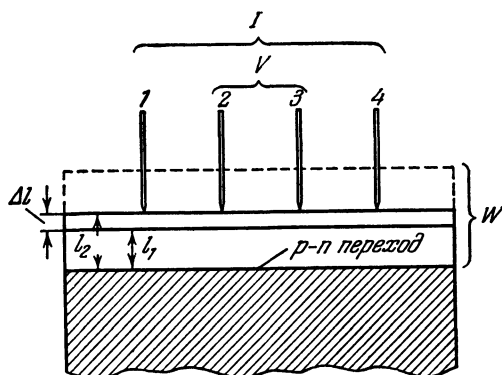


Рис. 58. Иллюстрация к четырехзондовому методу измерения сопротивления поверхностных слоев.

$I$  — указывает, через какие зонды проходит ток;  $V$  — указывает зонды, между которыми измеряется падение напряжения;  $W$  — обозначает глубину залегания  $p$ — $n$ -перехода до снятия слоев.

расположенного параллельно заданной поверхности образца. Такой  $p$ — $n$ -переход служит в качестве изолирующей подкладки, что дает возможность использовать для расчета электропроводности простые формулы четырехзондового метода.

Методика измерения электропроводности при последовательном снятии слоев с образца иллюстрируется на рис. 58. Крайние зонды (1, 4) служат для пропускания тока через образец, а между двумя средними зондами (2, 3) измеряется разность потенциалов. Измерения производятся сначала на исходной поверхности (до стачивания), а затем после каждого снятия слоя. Величину электропроводности снятого слоя нетрудно связать с концентрацией диффундирующей примеси. Пусть рассматриваемый слой имеет толщину  $\Delta l = l_2 - l_1$ , а его электропроводность

(параллельно  $p$  —  $n$ -переходу) в расчете на  $1 \text{ см}^2$  равна  $\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ , где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — значения электропроводности до и после снятия этого слоя. Выразив  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  через соответствующие значения токов и напряжений, получаем следующее выражение для вычисления  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{1}{4,5} \left( \frac{I_2}{V_2} - \frac{I_1}{V_1} \right) = neu\Delta l. \quad (\text{V},73)$$

Здесь  $n$  — концентрация носителей тока, равная разности концентраций исходной ( $N_0$ ) и диффундирующей ( $N_D$ ) примеси (в предположении, что все примесные атомы при комнатной температуре ионизованы). Численный множитель  $\frac{1}{4,5}$  вытекает из геометрии четырехзондового метода [20].

Воспользовавшись (V,73), получаем простую формулу для расчета концентрации диффундирующей примеси как функции расстояния от исходной поверхности образца:

$$N_D(l) = N_0 + \frac{1}{4,5eu\Delta l} \left( \frac{I_2}{V_2} - \frac{I_1}{V_1} \right). \quad (\text{V},74)$$

Последующая методика вычисления коэффициента диффузии связана с характером диффузионной задачи.

В формуле (V,74) предполагается, что подвижность не зависит от концентрации примесей. В более общем случае можно эту зависимость учесть, воспользовавшись соответствующими экспериментальными данными.

Рассмотренные в этом параграфе методы определения коэффициентов диффузии являются наиболее простыми и удобными при исследовании быстродиффундирующих примесей в полупроводниках.

## § 8. Емкостный метод

Емкость электронно-дырочного перехода в полупроводниках тесно связана с характером распространения концентрации донорных ( $N_d$ ) и акцепторных ( $N_a$ ) примесей в переходной области. Согласно [21], емкость  $C$  такого перехода может быть выражена следующей зависимостью:

$$C = \frac{k}{8\pi} \left[ 4\pi e \frac{a}{3k} \left( V_k - \frac{V}{2} \right) \right]^{-1/3}. \quad (\text{V},75)$$

Здесь  $k$  — диэлектрическая постоянная,  $e$  — заряд электрона,  $V_k$  — контактный потенциал, а  $V$  — приложенное в запертом направлении внешнее напряжение. Параметр  $a$  является градиентом разности концентрации донорных и акцепторных примесей (рис. 59)

$$N_d - N_a = ax. \quad (V,76)$$

При этом предполагается, что во всей области перехода

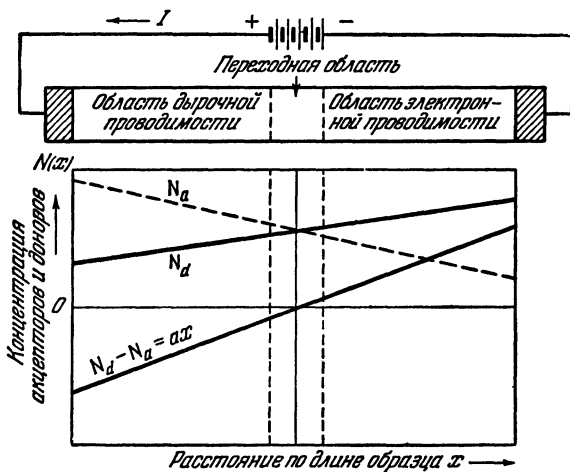


Рис. 59. Иллюстрация к емкостному методу измерения коэффициента диффузии.

$a$  является постоянной величиной. Когда одна из примесей распределена равномерно по всему объему,  $a$  является градиентом второй, неравномерно распределенной примеси.

Величину  $a$  нетрудно определить, измерив емкость перехода при различных значениях приложенного напряжения  $V$ . Как это следует из (V,75), график зависимости  $1/C^3$  от  $V$  представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом  $m = \frac{192\pi^2}{k^2ea}$ , откуда и может быть вычислено  $a$ .

Измерив емкость перехода до и после диффузионного прогрева и зная концентрацию доноров и акцепторов соответственно в электронной и дырочной части материала

(далеко от электронно-дырочного перехода), можно по величине  $a$  (или по ее изменению) вычислить коэффициент диффузии  $D$  исследуемой примеси.

Рассмотрим случай, когда одна примесь распределена равномерно ( $N_1$ ), а другая примесь ( $N$ ) диффундирует из области, где концентрация ее равна  $N_2$ , в область, где концентрация ее равна нулю. (Предполагается, что эти примеси создают в исследуемом веществе носители тока противоположного знака, что приводит к возникновению электронно-дырочного перехода.)

Пусть для определенности распределение концентрации  $N(x, t)$  после диффузионного отжига описывается формулой (IV, 24). Поскольку в точке ( $x_1$ ) перехода  $N(x_1, t) = N_1$ , то

$$N(x, t)|_{x=x_1} = N_1 = \frac{N_2}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x_1}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (\text{V}, 77)$$

или

$$\operatorname{erf} \frac{x_1}{2\sqrt{Dt}} = 2 \frac{N_1}{N_2} - 1. \quad (\text{V}, 78)$$

Зная  $N_1$  и  $N_2$ , мы тем самым можем определить значение  $\frac{x_1}{2\sqrt{Dt}}$ . С другой стороны, величина  $a$  в рассматриваемом случае выражается следующим образом:

$$a_1 = \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_1} = \frac{N_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x_1^2}{4Dt}\right). \quad (\text{V}, 79)$$

Подставив в показатель экспоненты вычисленное значение  $\frac{x_1^2}{4Dt}$  в соответствии с (V, 78), получаем следующую формулу для определения коэффициента диффузии  $D$ :

$$D = \frac{N_2^2}{4\pi I a_1^2} \exp(-2Z^2). \quad (\text{V}, 80)$$

(Здесь  $Z$  обозначает численное значение величины  $x_1/2\sqrt{Dt}$ .) Эта формула справедлива для резких переходов, когда в момент  $t = 0$

$$a_0 = \frac{\partial N}{\partial x} \Big|_{x=x_1} = \infty^*. \quad (\text{V}, 81)$$

---

\*) При этом показатель степени в правой части формулы (V, 75) равен  $\frac{1}{2}$ , и величина  $a$  определяется из графика зависимости  $1/C^2$  от  $V$

В случае «размытых» переходов, полученных вытягиванием из расплава, величина  $a$  при  $t=0$  имеет конечное значение. Поэтому следует вычесть из величины  $(Dt)_{t=t_1}$  величину  $(Dt)_{t=0}$ . Введя обозначения  $a_0 = a|_{t=0}$  и  $a_1 = a|_{t=t_1}$ , получаем

$$D = \frac{N^2}{4\pi t_1} \exp(-2Z^2) \left[ \frac{1}{a_1^2} - \frac{1}{a_0^2} \right]. \quad (V,82)$$

Емкостный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами: он дает возможность исследовать диффузию на образцах переменного состава при наличии даже очень узких переходных областей и малых коэффициентов диффузии.

Этим методом была измерена скорость диффузии некоторых примесей в германии и кремнии (см. гл. VI и VII).

### § 9. Определение диффузионных параметров

Наблюдающийся на опыте экспоненциальный характер изменения коэффициентов диффузии с температурой, описываемый уравнением

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (V,83)$$

позволяет простыми методами определить основные диффузионные параметры — энергию активации  $Q$  и предэкспоненциальный множитель  $D_0$ . Для этого обычно прибегают к построению графиков зависимости  $\ln D = f(1/T)$ , откладывая по оси ординат в логарифмическом масшта-

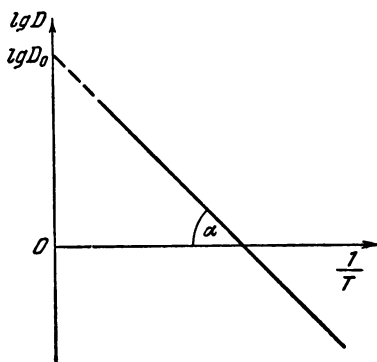


Рис. 60. Графическое определение  $Q$  и  $D_0$ .

бе экспериментальные значения коэффициентов диффузии, а по оси абсцисс — обратные значения абсолютной температуры, при которой были определены эти коэффициенты. В таких координатах полученный график

представляет собой прямую линию

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}, \quad (V,84)$$

тангенс угла наклона которой равен  $Q/R$ . Отсюда  $Q$  может быть вычислено по формуле  $Q = R \operatorname{tg} \alpha$ .

Значение  $D_0$  определяется по величине отрезка, отсекаемого указанной выше прямой на оси ординат (рис. 60).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Зайт, Диффузия в металлах, ИЛ, 1958.
2. J. Neveſya. W. Seith, Zs. f. Phys. 56, 790 (1929).
3. А. М. Заглубский, Изв. АН СССР, сер. физ., 6, 903 (1937).
4. W. Johnson, Metals Technology 11, 272 (1941).
5. П. Л. Грузин, ДАН СССР 86, 2, 289 (1952).
6. А. А. Жуховицкий и В. А. Геодакян, ЖФХ 29, 7 (1955).
7. J. Neveſya. J. Gron, Ann. Phys. 65, 216 (1920).
8. J. Steigman, W. Shockley, F. C. Nix, Phys. Rev. 56, 13 (1939).
9. П. А. Грузин и Ф. Ф. Литвин, ДАН СССР 94, 1, 41 (1954).
10. А. А. Жуховицкий и С. Н. Крюков, ДАН СССР 90, 3, 379 (1953).
11. А. А. Жуховицкий и В. А. Геодакян, ДАН СССР 102, 301 (1955).
12. В. М. Голиков и В. Т. Борисов, Зав. лаб. 7, 824 (1955).
13. В. П. Васильев и С. Г. Черноморченко, Зав. лаб. 6, 688 (1956).
14. W. Seith u. A. Keil, Zs. f. Metallkunde 25, 104 (1933).
15. А. И. Мурун, Б. Г. Лурье, В. Павлов, ДАН СССР 77, 245 (1951); А. И. Мурун и Б. Г. Лурье, ДАН СССР 99, 53 (1954); Б. Г. Лурье, Диссертация, ЛГУ им. А. А. Жданова (1955).
16. G. Kuczynski, J. Appl. Phys. 19, 3, 308 (1948).
17. С. З. Бокштейн, Т. М. Гудкова, С. Т. Кишкин и Л. М. Мороз, Зав. лаб. 4 (1955).
18. C. S. Fuller, Phys. Rev. 86, 1, 136 (1952).
19. I. Bloem and F. A. Kröger, Phil. Res. Repts 12, 4, 281 (1957).
20. A. Uheir, BSTI 34, 105 (1955).
21. W. Shockley, BSTI 28, 435 (1939).
22. С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр, Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе (1960).

## ГЛАВА VI

### ДИФФУЗИЯ В ГЕРМАНИИ

#### § 1. Диффузия и электрическая активность примесей в германии

Германий — элемент, сыгравший за последние годы решающую роль в развитии теории полупроводников и их прикладного использования, явился также объектом многочисленных диффузионных исследований. На первом этапе этих исследований основное внимание сосредотачивалось на определении коэффициентов диффузии тех примесных элементов, которые особенно резко изменяют его электрические свойства и приводят к возникновению электронно-дырочных переходов. К таким примесным элементам прежде всего относятся элементы III и V групп периодической системы Менделеева, которые, образуя с германием твердые растворы замещения, создают электрически активные примесные центры, локальные уровни которых расположены близко к границам энергетических зон германия (рис. 61). Такое расположение уровней создает благоприятные условия для сравнительно легкой ионизации их, поэтому в широком интервале температур примеси являются здесь основными источниками носителей тока. Введением примесей удастся в широком диапазоне изменять проводимость германия. При этом элементы V группы являются донорами, а элементы III группы — акцепторами.

Дальнейшие исследования были сосредоточены на изучении диффузии в германий лития, меди, золота, серебра, цинка, никеля и железа. Эти элементы, за исключением лития, также образуют с германием твердые растворы замещения, но создают в запрещенной зоне глубоколежащие



акцепторные уровни (см. рис. 61). При этом перечисленные элементы (за исключением лития) создают уже не по одному, а по несколько (от 2 до 3) электронных уровней в соответствии с числом недостающих валентных электронов, необходимых для образования тетраэдрической ковалентной связи в решетке Ge\*). Такие глубоколежачие

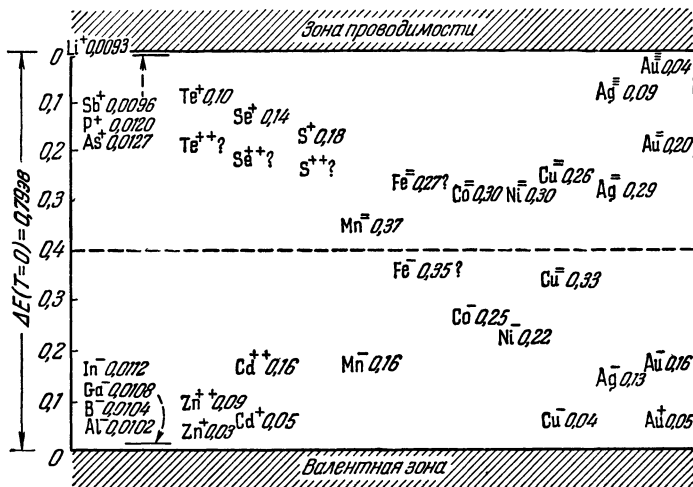


Рис. 61. Энергетические уровни примесей в германии.

уровни выступают как уровни захвата или рекомбинации носителей тока и играют большую роль в неравновесных процессах, сокращая время жизни и ускоряя рекомбинацию неосновных носителей тока в полупроводниковых приборах. Литий образует с германием твердый раствор внедрения и является донором с одним электронным уровнем.

Диффузия других элементов в германии, таких, как водород, кислород, селен, теллур, а также олово и свинец, изучена еще очень мало. Исследования электрической активности показали, что водород и кислород не дают носителей тока в германии и, видимо, связаны между

\*) У золота, кроме трех акцепторных уровней, обнаружен также один донорный уровень [1].

собой [2—4]. Однако Эллиот [5] недавно установил, что по крайней мере часть кислорода в германии, которая не связана с водородом, проявляет себя как донор. Теллур является донором и образует локальные уровни, расположенные на 0,1 эв, 0,28 эв и 0,60 эв от границы зоны проводимости [6]. Донорные свойства проявляет также селен [6].

Олово и свинец — электрически слабо активные примеси в германии. Можно ожидать, что они будут образовывать в германии глубоколежащие донорные уровни, обнаружить которые, однако, до сих пор не удалось.

Различие в электрической активности рассмотренных выше элементов сказывается также и на скорости их диффузии. Здесь мы ограничимся в основном лишь изложением экспериментальных данных о коэффициентах диффузии различных примесных элементов в германии. Более детальное обсуждение этих данных будет дано в последующих параграфах.

В табл. 7 приводятся численные значения коэффициентов диффузии для различных элементов в германии по данным ряда авторов. Здесь же приведен и коэффициент самодиффузии германия.

Измерения коэффициентов диффузии производились в широком интервале температур от 600—700 до ~900° С на монокристаллических образцах германия высокой чистоты. При этом использовались как полупроводниковые методы измерения коэффициентов диффузии (метод электронно-дырочных переходов), так и обычные методы измерения с применением радиоактивных изотопов в качестве индикаторов.

Для наглядности сопоставления все значения коэффициентов диффузии в табл. 7 приводятся для одной и той же температуры, а диффундирующие элементы располагаются по группам периодической системы Менделеева и в порядке возрастания атомных номеров. Обращает на себя внимание большое различие в значениях коэффициентов диффузии элементов III—V групп и элементов I и VIII групп таблицы Менделеева. Последные на 6—7 порядков выше первых. Различаются между собой также коэффициенты диффузии элементов III и V групп, являющихся в германии соответственно

акцепторами и донорами. Различие составляет здесь 1—1,5 порядка.

Таблица 7

Коэффициенты диффузии различных элементов в германии при 800°C

Элемент	Группа периодической системы	$D$ , см <sup>2</sup> /сек	Ковалентный радиус [23], Å	Электрическая активность
Li [7, 8]	I	$8,6 \cdot 10^{-5}$	0,68	донор
Cu [9, 10]	I	$2,8 \cdot 10^{-5}$	1,35	акцептор
Ag [11]	I	$8,8 \cdot 10^{-7}$	1,53	акцептор
Au [13]	I	$5 \cdot 10^{-10}$	1,50	акцептор
Zn [7, 14, 16]	II	$1 \cdot 10^{-12}$	1,31	акцептор
B [14]	III	$4 \cdot 10^{-13}$	0,75	акцептор
Ga [14, 16]	III	$1 \cdot 10^{-13}$	1,58	акцептор
In [7, 14]	III	$2 \cdot 10^{-13}$	1,65	акцептор
Ge [18]	IV	$8 \cdot 10^{-14}$	1,22	—
Sn [19]	IV	$3,3 \cdot 10^{-11}$	1,40	донор
Pb [19]	IV	$2 \cdot 10^{-14}$	1,46	донор
P [7, 14]	V	$6,5 \cdot 10^{-12}$	0,77	донор
As [7, 14]	V	$4,0 \cdot 10^{-11}$	0,96	донор
Sb [7, 14, 16, 17]	V	$2,0 \cdot 10^{-11}$	1,19	донор
Fe [20]	VIII	$1,6 \cdot 10^{-6}$	—	акцептор
Ni [24]	VIII	$4,4 \cdot 10^{-5}$	—	акцептор

В этом параграфе мы ограничимся лишь кратким обсуждением данных для коэффициентов диффузии элементов III и V групп периодической системы.

Характерной особенностью для этих элементов является медленная диффузия. С другой стороны, как уже отмечалось выше, в широком интервале температур эти элементы образуют с германием твердые растворы замещения. Поэтому можно полагать, что диффузия в германии элементов III и V групп носит вакантный характер и сводится к перемещениям их по вакансиям кристаллической решетки и взаимному обмену местами с регулярными атомами германия. Наблюдающееся различие между коэффициентами диффузии доноров (элементы V группы) и акцепторов (элементы III группы), как это кажется на первый взгляд, может быть связано с различием ионных радиусов этих элементов. Так это рассматривалось нами в ра-

нее опубликованном обзоре по диффузии в германии [24]. Действительно, как видно из приведенных в таблице данных, ионные радиусы доноров меньше ионных радиусов акцепторов. Однако, как показал дальнейший анализ, предположение о том, что чем меньше ионный радиус частицы, тем больше скорость диффузии ее, не всегда справедливо.

Для диффузии по вакансиям играет роль не абсолютное значение ионного радиуса диффундирующей частицы, а различие между ним и ионным радиусом частиц основного вещества. Это вызывается тем, что введение чужеродных частиц в кристаллическую решетку вещества приводит к появлению локальных искажений решетки (деформаций), тем больших, чем больше отличаются размеры чужеродной частицы от размера частиц основного вещества. В свою очередь эти искажения (деформации) приводят, как уже было показано в главе I, к уменьшению энергии образования вакансии вблизи чужеродной частицы [25]. С другой стороны, поскольку энергия активации при вакантном механизме диффузии является суммой двух составляющих — энергии образования и вакансии ( $U_v$ ) и энергии перемещения диффундирующей частицы по вакансиям ( $U_s$ ) (см. гл. II), то чем больше отличаются геометрические размеры диффундирующей частицы от размеров частиц основного вещества, тем должна быть меньше энергия активации, а следовательно при прочих равных условиях и больше коэффициент диффузии. С этой

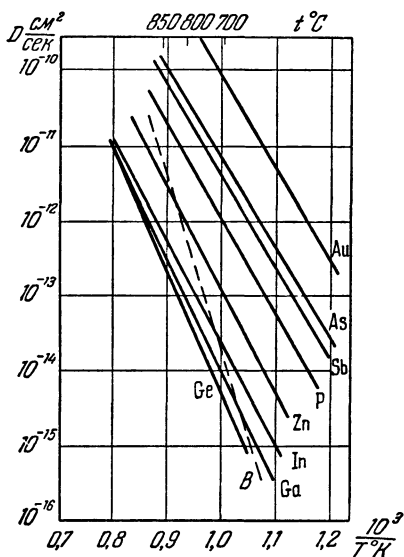


Рис. 62. Диффузия медленно диффундирующих в германии примесей.

точки зрения различные элементы должны иметь различную энергию активации при диффузии в германии, и, например, сурьма ( $r=1,19\text{\AA}$ ) должна иметь меньший коэффициент диффузии, нежели индий ( $r=1,44\text{\AA}$ ), и т. д. Тот факт, что в действительности это не наблюдается, связан с тем, что здесь играет роль еще и другой фактор — кулоновское взаимодействие между диффундирующими ионами и вакансиями, которые при высоких температурах в германии также электрически заряжены. Более детально этот вопрос рассматривается нами в § 9 и 11.

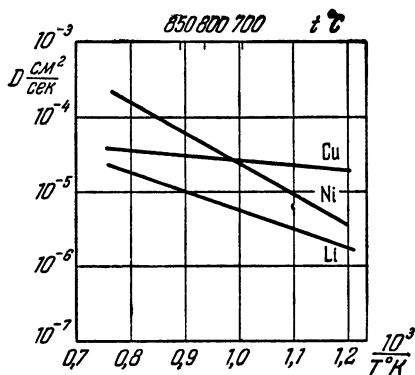


Рис. 63. Диффузия быстродиффундирующих в германии примесей.

Перейдем к вопросу о температурной зависимости диффузии примесей в германии. На рис. 62 и 63 приводятся в координатах  $\lg D = f(1/T)$  графики изменения коэффициентов диффузии с температурой в соответствии с экспериментальными данными исследований, цитированных в таблице. Из этих графиков видно, что в исследованном

интервале температур изменение коэффициентов диффузии с температурой описывается обычной экспоненциальной зависимостью вида

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right).$$

Значения энергии активации  $Q$  и предэкспоненциального множителя  $D_0$  приведены в табл. 8, из которой видно, что различие в коэффициентах диффузии в германии элементов II, III и V групп в основном обусловливается различием значений предэкспоненциального множителя  $D_0$ . Второй диффузионный параметр, энергия активации  $Q$ , имеет для этих элементов почти одинаковое значение.

Интересно также отметить, что экспериментальные значения  $D_0$  для этих элементов находятся в удовлетворитель-

Таблица 8

Энергия активации  $Q$  и предэкспоненциальный множитель  $D_0$  для диффузии самодиффузии в германии

Элемент	$Q$ , эв		$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек		
	по данным [14]	по другим данным	по данным [14]	по другим данным (см. графу 3)	по формуле (VI, 1)
Li	0,465	0,5 [22]	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$25 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Cu	0,18	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	—	$6,6 \cdot 10^{-3}$
Ag	—	1,0 [11]	—	$4,4 \cdot 10^{-2}$	—
Au	—	2,5 [13]	—	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$
Zn	2,8	2,5—2,16 [7]	10,0	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$10,4 \cdot 10^{-2}$
V	4,6	—	$1,6 \cdot 10^{-9}$	—	$16,8 \cdot 10^{-2}$
Ga	3,14	2,5 [7]	40,0	—	$11 \cdot 10^{-2}$
In	2,41	2,5—2,16 [7]	0,03	0,02	$8,4 \cdot 10^{-2}$
Ge	—	3,2 [18]	—	87	11,2
Sn	—	1,9 [19]	—	$1,7 \cdot 10^{-2}$	—
Pb	—	3,6 [19]	—	—	—
P	2,48	—	2,5	—	$9 \cdot 10^{-2}$
As	2,42	2,5—2,25 [16]	6,3	0,7—11,3	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Sb	2,42	2,5—2,25 [16]	4,0	0,7—10	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Fe	—	1,1 [20]	—	0,13	—
Ni	—	0,9 [21]	—	0,8	$3,26 \cdot 10^{-2}$

ном согласии со значениями, вычисленными по полуэмпирической формуле Ленгмюра—Дешмана (см. табл. 8) [26]:

$$D_0 = \left( \frac{d^2}{Ah} \right) Q, \quad (\text{VI}, 1)$$

где  $d$  — постоянная решетки,  $h$  — постоянная Планка,  $A$  — число Авогадро, а  $Q$  — экспериментальное значение энергии активации.

## § 2. Термическая конверсия и диффузионные процессы в германии

В 1945 г. было впервые обнаружено, что если электронный германий нагреть до температуры  $800^\circ \text{C}$ , а затем быстро закалить, то он становится дырочным [27]. Повторный длительный прогрев таких образцов при  $500^\circ \text{C}$  снова превращает их в электронные. В дальнейшем это явление

термической конверсии подвергалось многократному исследованию (см. [12 и 28—40]). При этом было установлено, что такая термическая конверсия имеет место в германии и при более низких температурах, вплоть до  $550^\circ\text{C}$ . Однако с уменьшением температуры возрастает время прогрева, необходимого для полного превращения электронного германия в дырочный. Оказалось, что эффект термической конверсии более резко выражен на высокоомных образцах, чем на низкоомных. Для достаточно низкоомных образцов (с удельным сопротивлением меньше  $\sim 0,02\text{ ом}\cdot\text{см}$ ) термическая конверсия вообще не наблюдается. Было также установлено, что термическая конверсия приводит к резкому уменьшению времени жизни основных носителей тока в германии [60].

Поскольку на первой стадии исследования германия не удалось обнаружить причину термической конверсии, то это явление приписывалось гипотетическим частицам, названным «термическими акцепторами». В ряде опытов по термической конверсии германия было установлено, что в случае недостаточного времени прогрева образцы конвергируют только в наружной части, оставаясь внутри электронными. Наблюдая скорость перемещения границы дырочных и электронных областей, Фуллеру и др. [34] удалось определить коэффициент диффузии этих «термических акцепторов». В области температур  $700\text{—}800^\circ\text{C}$  он оказался равным  $(5\text{—}8)\cdot 10^{-5}\text{ см}^2/\text{сек}$  и изменялся с температурой по следующему закону:

$$D = 0,02 \exp\left(-\frac{1200}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Последующие опыты Зайлера и др. [35] показали, что если нагреть, а затем закалить монокристалл германия в высоком вакууме ( $10^{-5}\text{—}10^{-6}\text{ мм Hg}$ ), не вынимая его из кварцевой трубы, в которой он выращивался, то термическая конверсия при этом не происходит, и сопротивление образца не изменяется. Термическая конверсия наблюдается только в том случае, когда перед отжигом поверхность германия подвергалась травлению, промывке в дистиллированной воде или другим манипуляциям, вплоть до простого касания образца руками. Все это указывало на то, что причиной термической конверсии является за-

грязнение поверхности германия быстродиффундирующей акцепторной примесью. Очистка поверхности предупреждает или по крайней мере значительно сдерживает процесс термической конверсии. Если же на поверхности остаются загрязнения, то при нагреве они быстро проникают в германий и меняют характер проводимости его с электронного на дырочный. Медленное охлаждение приводит к высаживанию этих примесей и реконверсии (обратному превращению) германия.

Изучение электрических свойств термически обращенного германия показало, что «термические акцепторы» создают в германии акцепторные уровни, расположенные на  $0,04 \text{ эв}$  от верхнего края заполненной зоны.

В. Г. Алексеева, Т. Н. Зобнина и И. В. Карпова [42], а затем более детально А. В. Жидков и В. Е. Лашкарев [43] исследовали характер влияния нагрева германия электрическим током (в вакууме) на концентрацию термических акцепторов. Опыты показали, что если прогрев производится постоянным током, но температура образца ниже  $700^\circ \text{C}$ , то нет заметного уменьшения концентрации термоакцепторов. Однако прогрев постоянным током при температуре выше  $700^\circ \text{C}$  приводил к существенному изменению концентрации термоакцепторов: сначала образец из *n*-типа превращался в *p*-тип с малым сопротивлением, а затем сопротивление быстро возрастало и достигало значения, близкого к собственному. Концентрация термоакцепторов после такого прогрева оказывалась почти на порядок меньше, чем в образцах, прогревавшихся при той же температуре переменным током. Измерение удельного сопротивления показало, что в случае прогрева переменным током оно остается постоянным вдоль образца. В то же время при прогреве постоянным током удельное сопротивление неравномерно вдоль образца — возрастает по направлению к отрицательному электроду. Таким образом, эти данные показали, что выше  $700^\circ \text{C}$  термоакцепторы проявляют себя в германии как положительные ионы.

А. В. Жидковым и В. Е. Лашкаревым [43] было установлено, что при  $845^\circ \text{C}$  термоакцепторы в германии имеют положительный заряд, близкий по величине к заряду электрона.



В литературе высказывались две точки зрения на природу этих акцепторов: одни считали, что термическими акцепторами являются структурные дефекты («дефекты по Френкелю»), возникающие при закалке германия от высокой температуры [28, 30, 32], другие связывали термические акцепторы с примесями, проникающими в германий при нагреве [29, 31, 35]. Во всяком случае из опытов следовало, что в том и другом случае это явление связано с диффузионными процессами в германии — достаточно быстрым перемещением при высокой температуре по кристаллу тяжелых частиц типа ионов.

Прямыми опытами вскоре удалось установить, что примесь, ответственной за термическую конверсию германия, является медь, попадающая в небольших количествах на поверхность германия при различной обработке его [29].

### § 3. Диффузия меди в германии

Первые опыты по изучению диффузии меди в германии были выполнены Фуллером и Стразерсом [29]. Образцы электронного германия с удельным сопротивлением  $9,6 \text{ ом} \cdot \text{см}$ , изготовленные в виде параллелепипедов размером  $1,0 \cdot 0,5 \cdot 0,15 \text{ см}$ , были покрыты тонким слоем нитрата меди, меченного радиоактивным изотопом  $\text{Cu-64}$ , и затем попарно подвергнуты диффузионному отжигу в течение двух минут при температуре  $825^\circ \text{C}$ . Прогрев производился в атмосфере гелия. После диффузионного отжига и быстрой закалки один из образцов секционировался на ряд слоев перпендикулярно направлению диффузии и радиоактивным анализом определялось содержание меди в каждом слое. Второй образец был разрезан пополам параллельно направлению диффузии, и с помощью тонких зондов было измерено изменение сопротивления образца вдоль этого направления. По этим данным, используя известные значения подвижности дырок в германии, вычислялось изменение концентрации акцепторов как функция расстояния от граничной поверхности (на которую был нанесен слой меди). Полученные в этих опытах результаты иллюстрируются на рис. 64. По приведенным на рис. 64 концентрационным кривым авторы [29] определили коэф-

коэффициент диффузии меди в германии. Среднее значение этого коэффициента оказалось равным  $\sim 1,3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек, что близко совпадает с полученным ранее значением коэффициента диффузии «термических акцепторов» в германии.

В последующем диффузия меди в германии была более детально исследована в работе [9]. Для определения

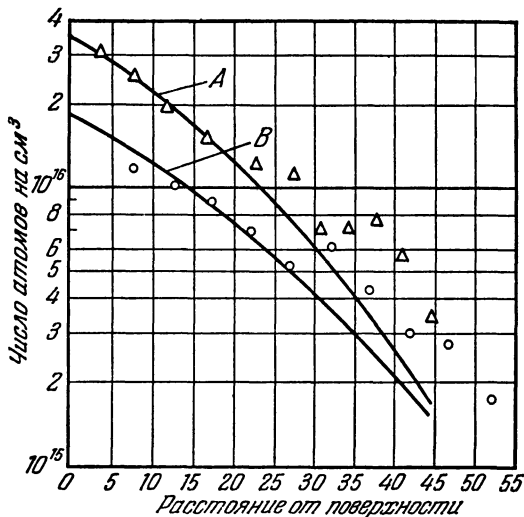


Рис. 64. Концентрационные кривые для меди (A) и термических акцепторов (B) в германии [29].

A — кривая для  $N_0 = 3,4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>,  $D = 1,1 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек;  
 B — кривая для  $N_0 = 1,8 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>,  $D = 1,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек.

коэффициента диффузии здесь был использован метод электронно-дырочных переходов, метод сопротивления и метод последовательного снятия слоев и их анализа с помощью радиоактивных изотопов (см. гл. V).

Измерения коэффициента диффузии были выполнены для различных значений температуры диффузионного отжига в интервале 700—915° С. Однако, несмотря на то, что точность определения  $D$  была достаточно большой (авторы [9] оценивают погрешность в 10%), сопоставление данных для различных образцов дало большой разброс (рис. 65). Вследствие такого разброса не удалось

определить прямым путем температурную зависимость коэффициента диффузии, а лишь оценить среднее значение его в этом интервале температур:  $(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек. В связи с большой скоростью диффузии обычные методы

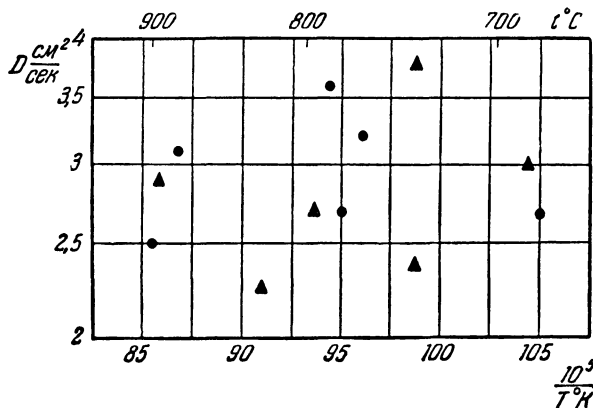


Рис. 65. Диаграмма разброса коэффициентов диффузии меди в германии в зависимости от обратной температуры [9].

● — радиоактивная медь, ▲ — электросопротивление.

определения энергии активации здесь становятся неприменимыми. Однако ее можно оценить и другим путем, сопоставив, например, экспериментальные данные с вычисленными по теоретическим формулам. Авторы [9] постулировали, что диффузия меди в германии носит междоузельный характер, а поэтому для оценки значения энергии активации они воспользовались формулой Верта и Зинера (см. гл. II)

$$D_0 = \lambda d^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right),$$

где величина  $\Delta S$  связана с энергией активации  $Q$  зависимостью

$$\Delta S = -Q \frac{1}{\mu_0} \frac{d\mu}{dT}.$$

Для германия  $d\mu/dT = -0,00060 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>·град,  $\mu_0 = 4,2 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $\lambda = 1/8$ ,  $d = 5,62 \cdot 10^{-8}$  см, а

$\nu = 0,45 \cdot 10^{-12} \text{ сек}^{-1}$  (в предположении, что  $\nu$  является средней частотой колебания решетки). Подставив эти значения в формулу Верта и Зинера и воспользовавшись экспериментальным значением для  $D$  при  $800^\circ \text{ C}$  ( $D \approx 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ), авторы [9] получили для энергии активации  $Q$  значение  $4100 \text{ кал/моль}$ . Таким образом, температурная зависимость коэффициента диффузии меди в германии могла быть выражена уравнением

$$D = 1,9 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{4100}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Нами совместно с И. И. Созиновым [24] также была исследована диффузия меди в германии в широком интервале температур от  $600$  до  $900^\circ \text{ C}$ . Измерения коэффициентов диффузии проводились с помощью радиоактивной меди ( $\text{Cu-}^{64}$ ) по методу последовательного снятия слоев.

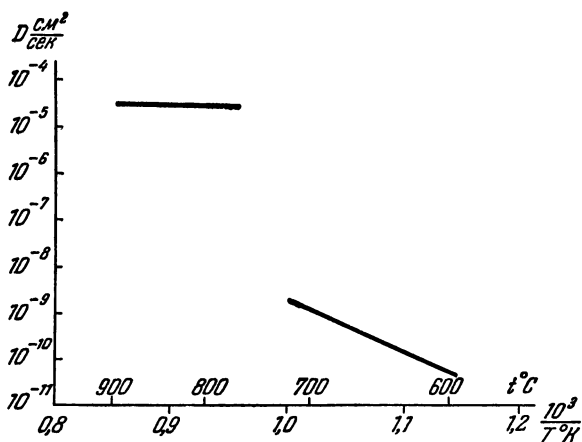


Рис. 66. Диффузия меди в германии.

Полученные нами результаты показали, что в области температур  $\sim 750\text{--}900^\circ \text{ C}$  коэффициенты диффузии хорошо согласуются с данными [23]. Однако при более низких температурах ( $\sim 600\text{--}700^\circ \text{ C}$ ) наблюдалась другая зависимость коэффициента диффузии от температуры (рис. 66). В низкотемпературной области изменение коэффициента

диффузии с температурой описывается уравнением

$$D = 4 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{23\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Более резкое изменение коэффициента диффузии с температурой в области 600—700° С по сравнению с областью 700—900° С могло быть связано с различным механизмом диффузионного перемещения меди в германии в этих областях. Можно было предположить, что в области высоких температур преобладает междоузельный механизм диффузии, а при температурах ниже 700° С — в основном вакантный механизм (диффузия по вакансиям). Однако для однозначного решения этого вопроса необходимы были дополнительные исследования.

Идея о двойственном механизме диффузии меди в германии была развита Мэзеном и Бренкманом [44], которые рассмотрели эту задачу количественно. При этом они исходили из предположения, что в германии всегда существует динамическое равновесие между медью в узлах ( $\text{Cu}_i$ ) и медью в междоузлиях ( $\text{Cu}_s$ ):



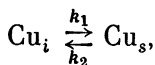
здесь  $\Delta Q$  — теплота обменной реакции.

С повышением температуры реакция (VI,2) сдвигается влево (в сторону увеличения меди в междоузлиях), а с понижением температуры — вправо. Подтверждением этого служило сравнение концентрации электрически активной (акцепторной) меди ( $\text{Cu}_s$ ), измеренной электрическим методом (по изменению сопротивления после отжига) с общей концентрацией меди ( $\text{Cu}_s + \text{Cu}_i$ ), определенной радиоактивными методами. Оказалось, что при температуре  $\sim 600^\circ \text{C}$  эти две концентрации почти равны, в то время как при  $800^\circ \text{C}$  общая концентрация меди ( $\text{Cu}_s + \text{Cu}_i$ ) почти в два раза больше концентрации электрически активной меди ( $\text{Cu}_s$ ).

Два состояния атомов меди в решетке германия — медь в междоузлиях ( $\text{Cu}_i$ ) и медь в узлах ( $\text{Cu}_s$ ) — имеют различные коэффициенты диффузии, причем естественно считать, что  $D_i > D_s$ , и в процессе диффузии происходит перераспределение между этими двумя сортами меди в соответствии

и

с реакцией



где  $k_1$  и  $k_2$  — константы этой реакции.

Представления о существовании динамического равновесия между медью в узлах и междуузлиях были использованы для интерпретации наблюдающейся зависимости скорости диффузии от степени совершенства кристаллов.

#### § 4. Влияние постоянного электрического поля на диффузию меди в германии

В работах А. В. Жидкова и В. Е. Лашкарева [43], а также В. Г. Алексеевой, Т. Н. Зобниной и И. В. Карповой [42] было показано, что термические акцепторы, которые по современным представлениям отождествляются с атомами меди в германии, выше  $700^\circ\text{C}$  проявляют себя как положительные ионы. Такие же результаты были получены нами с сотрудниками [41] при исследовании влияния постоянного электрического поля на диффузию радиоактивной меди в германии.

Опыты по изучению диффузии меди в германии в поле постоянного тока проводились нами на монокристаллических слитках германия дырочного типа с удельным сопротивлением  $20\text{--}50\text{ ом}\cdot\text{см}$ . Тонкий слой меди наносился на тщательно шлифованную поверхность образца из

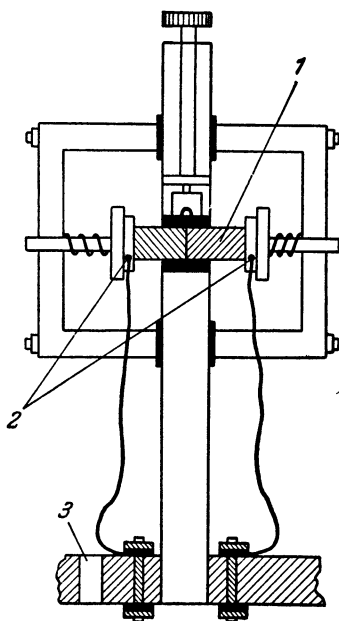


Рис. 67. Установка для исследования влияния электрического поля на диффузию меди в германии.

1 — образец, 2 — электроды, 3 — отверстие для откачки.

раствора нитрата меди, меченного радиоактивным изотопом  $\text{Cu-64}$ . Затем два образца прижимались друг к другу активными поверхностями в специальном приспособлении с графитовыми электродами (рис. 67) и подвергались диффузионному прогреву с помощью электрического тока. Одновременно током создавалось и электрическое поле. Опыты проводились в атмосфере инертного газа либо в вакууме.

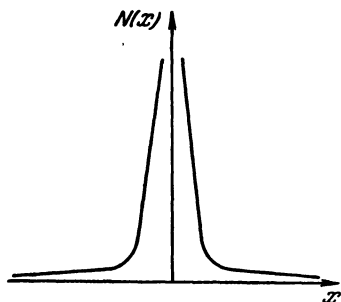


Рис. 68. Распределение меди в германии при диффузии без поля.

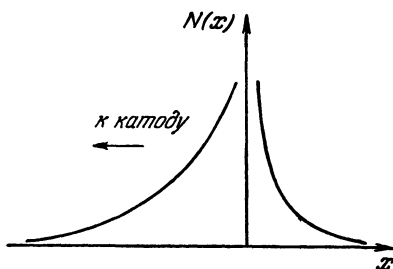


Рис. 69. Распределение меди в германии при диффузии в поле постоянного тока.

Для исследования распределения меди в германии после диффузионного отжига был использован метод последовательного снятия слоев и их радиоактивного анализа. Опыты выполнялись в температурном интервале  $600\text{--}920^\circ\text{C}$ .

Как видно из рис. 68 и 69, наложение электрического поля приводит к смещению концентрационной кривой в сторону отрицательного электрода. Такое смещение наблюдалось лишь при высоких температурах (выше  $800^\circ\text{C}$ ). При более низких температурах явного смещения концентрационную кривую обнаружить не удалось. Таким образом, полученные результаты указывают на то, что по крайней мере в области высоких температур медь присутствует в германии в виде положительных ионов. С другой стороны, акцепторные свойства меди в германии при умеренных температурах указывают, что при этих температурах медь находится в германии в виде отрицательных ионов. Естественно поэтому предположить, что между этими двумя температурными областями имеется область

температуры, где атомы меди (по крайней мере значительная часть их) находятся в нейтральном состоянии. Некоторым подтверждением этого может служить тот факт, что в области температур ниже  $600^{\circ}\text{C}$  не удается обнаружить влияния электрического поля на диффузию. Правда, такое толкование не однозначно: это может быть и результатом равенства потоков отрицательных и положительных ионов при этой температуре. Данные, аналогичные нашим, были получены в работе [22].

### § 5. Влияние структурных дефектов в германии на диффузию и акцепторные свойства меди

Большой разброс данных для коэффициентов диффузии меди в германии, который наблюдался почти во всех исследованиях (см. рис. 66), привел к мысли, что наблюдаемая скорость диффузии здесь сильно зависит от совершенства кристалла. Действительно, Твит и Галлахер [45] подтвердили эту зависимость специальными опытами: в то время как глубина проникновения меди при  $710^{\circ}\text{C}$  за 15 мин. составляла для совершенных кристаллов  $0,004\text{ см}$ , в кристаллах с большим числом дислокаций такая же концентрация меди получалась на глубине  $0,2\text{ см}$ .

Детальное исследование влияния структурных дефектов на диффузию и акцепторные свойства меди в германии были выполнены Фуллером и Дитценбергером [46]. Для этой цели была заготовлена партия образцов, вырезанных из слитков германия *p*-типа с сопротивлением  $4\text{--}8\text{ ом}\cdot\text{см}$  и  $8\text{--}18\text{ ом}\cdot\text{см}$ . Часть этих образцов была подвергнута пластической деформации—изгибу (радиус изгиба  $10\text{ см}$ ). Затем деформированные и недеформированные образцы в совершенно одинаковых условиях шлифовались, травились, покрывались тонким слоем меди (из раствора нитрата меди) и попарно подвергались диффузионному прогреву в одной и той же печи. Прогрев производился при  $760$ ,  $810$  и  $875^{\circ}\text{C}$  при различных временах, начиная с  $10\text{ сек}$ . Часть образцов подвергалась прогреву до полного насыщения медью. Диффузионный отжиг проводился в атмосфере гелия, а закалка осуществлялась свободным сбрасыванием образцов в гликоль. Изменение концентрации носителей тока в образцах определялось по



изменению сопротивления, которое измерялось двухзондовым методом.

Полученные в [46] данные иллюстрируются графиками рис. 70, на котором по оси ординат отложены значения  $f = \frac{\Delta p_t}{\Delta p_s}$  — изменение концентрации акцепторов ( $\Delta p_t$ ) в германии за время  $t$ , отнесенное к значению этой величины

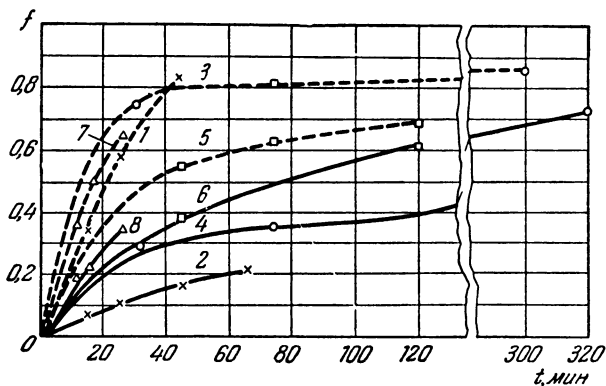


Рис. 70. Степень насыщения медью деформированных и недеформированных образцов германия [46].

- |                |                            |
|----------------|----------------------------|
| 1 — деформ.,   | } 760° С, толщина ~0,5 мм; |
| 2 — недеформ.  |                            |
| 3 — деформ.,   | } 810° С, толщина ~1,0 мм; |
| 4 — недеформ., |                            |
| 5 — деформ.,   | } 875° С, толщина ~0,5 мм. |
| 6 — недеформ.  |                            |
| 7 — деформ.,   |                            |
| 8 — недеформ.  |                            |

при полном насыщении медью ( $\Delta p_s$ ). По оси абсцисс отложено время диффузионного отжига. Из этих графиков видно, что деформированные образцы быстрее насыщаются медью (дают большую скорость диффузии), чем недеформированные. При этом различие между скоростью диффузии в деформированных и недеформированных образцах возрастает с понижением температуры отжига.

Для вычисления коэффициентов диффузии была использована формула

$$D_s = \frac{(jd)^2}{5,1t} .$$

Здесь  $d$  — толщина образца в см,  $t$  — время диффузионного отжига в сек, а  $f$  — отношение измеренной концентрации меди к концентрации насыщения (см. V, 70). Полученные значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 9.

Таблица 9  
Коэффициент диффузии меди  
в деформированных и недеформированных  
образцах германия

$t, ^\circ\text{C}$	Время отжига, сек	$D \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{сек}$	
		деформированный образец	недеформированный образец
760	15	0,8	0,031
	25	1,1	0,032
810	30	6,0	0,92
	75	2,4	0,4
	45	2,5	0,97
	120	1,1	0,76
875	10	7,4	0,15
	15	1,0	0,18
	25	0,9	0,26

Как видно из этой таблицы, коэффициент диффузии в деформированных (изогнутых) образцах хорошо совпадает с ранее полученными данными, в то время как для недеформированных образцов он значительно ниже.

Напомним, что в этих опытах скорость диффузии определялась из электрических измерений — измерений скорости насыщения образцов акцепторами. Тот факт, что в деформированных образцах эта скорость больше, чем в недеформированных, является следствием большей скорости перехода меди в акцепторное состояние в первых по сравнению со вторыми. Последнее обуславливается тем, что большая плотность дислокаций в деформированных образцах приводит к появлению большого количества вакансий. Поэтому, перемещаясь по междоузлиям, атомы меди чаще чем в недеформированных образцах встречают вакансии и, рекомбинируя с ними, переходят в акцепторное состояние.

Таким образом можно полагать, что наблюдаемое различие в скорости насыщения медью деформированных и недеформированных образцов германия является лишь результатом кажущегося изменения скорости (коэффициента) диффузии.

Следует также отметить, что в недеформированных образцах, лишенных дислокаций (или с очень малой плот-

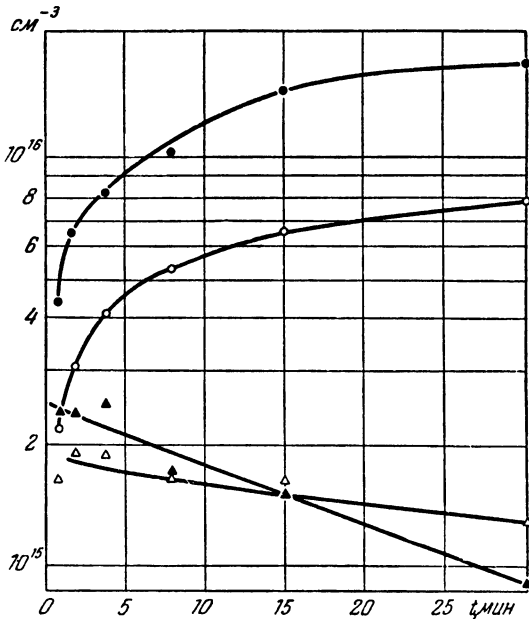


Рис. 71. Изменение со временем концентрации акцепторной меди и концентрации донорной (постулированной) меди при различной плотности дислокаций [46].

- |   |                                  |  |
|---|----------------------------------|--|
| ● | — концентрация акцепторной меди, | } плотность дислокаций 23—42 мм <sup>2</sup> ; |
| ▲ | — концентрация донорной меди     |  |
| ○ | — концентрация акцепторной меди, | } плотность дислокаций 4—10 мм <sup>2</sup> .  |
| □ | — концентрация донорной меди     |  |

ностью дислокаций), вакансии возникают главным образом на поверхности, а затем диффундируют в объем образцов. Поэтому в таких образцах скорость перехода меди из междоузлий в вакантные узлы лимитируется также скоростью диффузии вакансий с поверхности в объем.

Однако с увеличением времени и температуры отжига различие в значениях концентрации вакансий у недеформированных и деформированных образцов уменьшается. В свою очередь это приводит к уменьшению различия видимой скорости диффузии меди в этих образцах (см. рис. 70).

Дальнейшие исследования Фуллера и Дитценбергера были предприняты с целью детального количественного изучения соотношения между общим количеством меди, проникающей в германий при различных условиях опыта, и количеством электрически активной (акцепторной) меди. Полученные ими данные приводятся в табл. 10.

Таблица 10

Концентрация меди в недеформированных образцах кремния, измеренная радиоактивными и электрическими методами

Температура отжига, °C	№ обр.	Уд. сопротивление, ом·см		$\Delta p = N_a - N_d$	$N_a + N_d$ ат. Cu-64, см <sup>-3</sup>	$F = \frac{N_a - N_d}{N_a + N_d}$	$N_d$ (Cu <sup>+</sup> ) вычисл.
		до отжига	после отжига				
700	1	5,02	2,37	$8,1 \cdot 10^{14}$	$2,04 \cdot 10^{15}$	0,39	$6,2 \cdot 10^{14}$
	2	5,00	2,38	$8,1 \cdot 10^{14}$	$2,11 \cdot 10^{15}$	0,38	$6,5 \cdot 10^{14}$
	3	4,77	2,28	$8,7 \cdot 10^{14}$	$2,21 \cdot 10^{15}$	0,39	$6,7 \cdot 10^{14}$
750	4	4,95	0,78	$4,3 \cdot 10^{15}$	$7,14 \cdot 10^{15}$	0,60	$1,4 \cdot 10^{15}$
	5	4,91	1,35	$2,1 \cdot 10^{15}$	$7,64 \cdot 10^{15}$	0,27	$2,8 \cdot 10^{15}$
	6	4,96	0,64	$5,6 \cdot 10^{15}$	$8,6 \cdot 10^{15}$	0,65	$1,5 \cdot 10^{15}$
	7	4,96	1,07	$2,8 \cdot 10^{15}$	$5,5 \cdot 10^{15}$	0,51	$1,4 \cdot 10^{15}$
					средн. 0,51	$1,8 \cdot 10^{15}$	
800	8	5,00	0,18	$2,8 \cdot 10^{16}$	$4,1 \cdot 10^{16}$	0,725	$6,5 \cdot 10^{15}$
	9	4,97	0,17	$3,0 \cdot 10^{16}$	$3,9 \cdot 10^{16}$	0,725	$4,5 \cdot 10^{15}$
	10	5,09	0,17	$3,0 \cdot 10^{16}$	$3,9 \cdot 10^{16}$	0,725	$4,5 \cdot 10^{15}$
	11	4,90	0,18	$2,8 \cdot 10^{16}$	$4,0 \cdot 10^{16}$	0,725	$6,0 \cdot 10^{15}$
					средн. 0,725	$5,4 \cdot 10^{15}$	
900	12	4,96	0,20	$2,4 \cdot 10^{16}$	$2,8 \cdot 10^{16}$	0,857	$2,0 \cdot 10^{15}$
	13	4,96	0,20	$2,4 \cdot 10^{16}$	$2,8 \cdot 10^{16}$	0,857	$2,0 \cdot 10^{15}$
						средн. 0,857	$2,0 \cdot 10^{15}$

Как видно из этой таблицы, количество электрически активной (акцепторной) меди (V-я колонка) всегда меньше

общего количества меди, измеряемого радиоактивным методом (VI-я колонка). Это различие может быть приписано тому обстоятельству, что часть атомов меди находится в междоузлиях германия и проявляет себя в качестве доноров. Вычисленное количество донорной меди приводится в последней колонке таблицы. Следует, однако, отметить, что прямыми опытами еще не удалось обнаружить донорные уровни меди в германии.

Исследование Фуллера и Дитценбергера [46] показало, что диффузия меди в германии носит более сложный характер, чем это представлялось ранее, а измеряемый на опыте коэффициент диффузии зависит в сильной степени от совершенства кристалла (плотности дислокаций, рис. 71).

### § 6. О механизме диффузии меди в германии

Накопленный в настоящее время экспериментальный материал, который был изложен в предыдущих параграфах, позволяет сделать некоторые выводы о механизме диффузии меди в германии. Представляется вполне обоснованным предположение, что быстрая диффузия меди осуществляется путем перемещения ее по междоузлиям кристаллической решетки германия в виде положительных ионов. При встрече с вакансией медь переходит из междоузлия в узел. В узлах кристаллической решетки германия медь находится в виде отрицательных ионов. Тепловое движение может снова перебросить часть атомов меди из узлов в междоузлия. Поэтому в решетке германия всегда существует динамическое равновесие между медью в узлах и междоузлиях  $Cu_i \rightleftharpoons Cu_s$ . Чем больше вакансий в кристалле, тем больше смещается это равновесие в сторону преобладания меди в узлах.

Количество меди в междоузлиях, как показали опыты Фуллера и Дитценбергера [46] (см. табл. 10), всегда мало по сравнению с его количеством в узлах.

Концентрация вакансий в германии при заданной температуре зависит от степени совершенства кристалла. В совершенных кристаллах вакансии проникают в объем кристалла только с поверхности, и потому они определяют результирующий процесс. В случае наличия дислокаций,

когда вакансии создаются во всем объеме, процесс переноса акцепторной меди с поверхности в объем лимитируется только скоростью диффузии меди по междоузлиям.

В реальном кристалле германия дислокации распределяются неравномерно по кристаллу. Это приводит к неравномерному распределению акцепторов в начальный

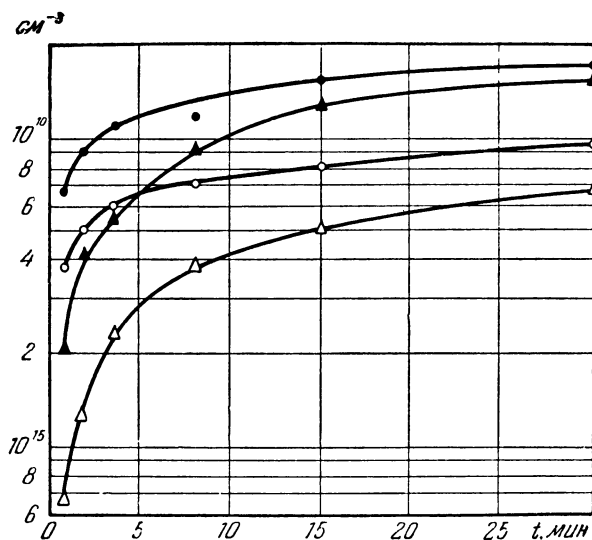


Рис. 72. Изменение во времени общей концентрации меди (Cu-64) и концентрации акцепторной меди для двух образцов германия с различной плотностью дислокаций [46].

● — общая концентрация меди,	} плотность дислокаций 23—42 мм <sup>2</sup> ;
▲ — концентрация акцепторной меди	
○ — общая концентрация меди,	} плотность дислокаций 4—10 мм <sup>2</sup> .
△ — концентрация акцепторной меди	

период диффузии и к наблюдающемуся разбросу значений коэффициентов диффузии, измеренных в различных частях одного и того же образца. На рис. 72 приводятся графики, иллюстрирующие изменение со временем общей концентрации меди и концентрации акцепторной меди в зависимости от плотности дислокаций в германии.

Быстрое перемещение атомов меди по междоузлиям с последующей рекомбинацией с вакансиями приводит

к кажущемуся перемещению акцепторной меди на большие расстояния со скоростью, совершенно не присущей атомам замещения.

Представляется также интересным оценить коэффициент диффузии меди по узлам (вакансиям) германия. По Фрэнку и Тернбеллу [47] коэффициент диффузии меди по узлам  $D_s$  связан с коэффициентом диффузии вакансий  $D_v$  соотношением

$$D_s = \frac{D_v N_v}{(N_v + N_s)},$$

где  $N_v$  и  $N_s$  — концентрации вакансий и акцепторной меди  $Cu_s$  соответственно.

Если воспользоваться полученной в [31] зависимостью равновесной концентрации вакансий (на поверхности) от температуры

$$N'_v = 4,5 \cdot 10^{22} \exp\left(-\frac{46\,000}{RT}\right),$$

то при  $800^\circ\text{C}$   $N'_v = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . С другой стороны, концентрация акцепторной меди при этой же температуре

$$N'_s = 1,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^3,$$

откуда

$$D_s = 1,3 \cdot 10^{-3} D_v.$$

Коэффициент диффузии вакансий в германии  $D_v$  согласно [32] определяется соотношением

$$D_v = 87 \exp\left(-\frac{28\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Отсюда для  $800^\circ\text{C}$  имеем:  $D_v = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ , а  $D_s = 3,25 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Это значение  $D_s$  хорошо совпадает с наблюдавшимся на опыте при  $700^\circ\text{C}$  значением коэффициента диффузии меди в совершенных кристаллах германия (см. табл. 9).

## § 7. Диффузия серебра, золота, никеля и железа в германии

Большая скорость диффузии в германии присуща не только меди, но в значительной степени и другим элементам I группы, а также элементам переходных групп периодической системы Менделеева.

Мы рассмотрим здесь экспериментальные данные по диффузии в германии серебра, золота, никеля и железа. Диффузия лития рассматривается отдельно в следующем параграфе.

Диффузия серебра в германии была исследована А. А. Бугаем, В. Е. Косенко и Е. Г. Миселюком [11]

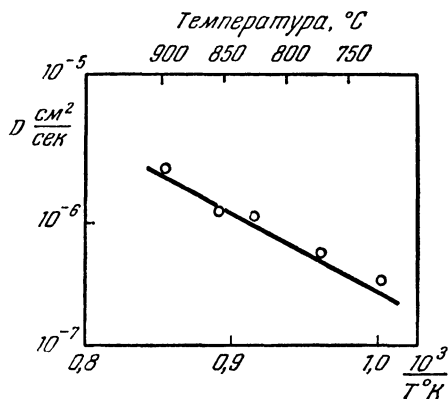


Рис. 73. Диффузия серебра в германии [11].

(рис. 73). Полученные ими результаты для температурной зависимости коэффициента диффузии описываются уравнением

$$D_{\text{Ag} \rightarrow \text{Ge}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{23\,050}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Диффузия золота в германии была исследована Данлэпом [13]. В качестве исходного материала использовался электронный германий с удельным сопротивлением  $\sim 5-10 \text{ ом} \cdot \text{см}$ . Золото наносилось на образцы кратковременным опусканием их в 1%-ный раствор  $\text{AuCl}_3$  и последующим прогревом в кварцевых ампулах, наполненных аргоном. Измерения коэффициентов диффузии производились по методу электронно-дырочных переходов, а также с помощью радиоактивных изотопов. Полученные результаты показали, что в интервале температур от 600 до 900° С коэффициент диффузии изменяется



с температурой по следующей экспоненциальной зависимости:

$$D_{\text{Au} \rightarrow \text{Ge}} = 2,25 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{57\,600}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Диффузия никеля в германии была исследована Мэзеном и Бренкманом [21] в интервале 700—850° С методом

Т а б л и ц а 11  
Диффузия никеля в германии

$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$
700	1,5
750	2,2
800	4,4
850	4,8
875	5,5

электронно-дырочных переходов. Полученные ими значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 11.

Эти данные удовлетворяют следующей зависимости коэффициента диффузии от температуры:

$$D = 0,8 \exp\left(-\frac{20\,700}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

В табл. 12 приводятся полученные в работе [20] значения коэффициентов диффузии железа в германии. В соответствии с этими данными зависимость коэффициента диффузии от температуры может быть выражена следующей формулой:

$$D = 0,13 \exp\left(-\frac{24\,900}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Механизм диффузии в германии рассмотренных выше элементов в настоящее время еще мало изучен. Есть основания полагать, что здесь повторяется та же ситуация,

Т а б л и ц а 12  
Диффузия железа в германии

$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{сек}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{сек}$
775	$1 \pm 0,6$	875	$2,4 \pm 0,6$
800	$1,6 \pm 0,6$	900	$3,4 \pm 0,7$
825	$1,7 \pm 0,4$	920	$3,7 \pm 0,6$
850	$1,9 \pm 0,9$	930	$4,3 \pm 1,2$

что и для меди: в области высоких температур эти элементы перемещаются по междоузлиям в виде положительных

ных ионов, а в области умеренных температур — по вакансиям в виде отрицательных ионов.

Действительно, В. Е. Косенко, Е. Г. Миселюк и Л. А. Хоменко [48] недавно исследовали влияние электрического поля на диффузию серебра в германии и показали, что в области температур  $760-870^\circ\text{C}$  серебро диффундирует в виде однозарядных положительных ионов.

### § 8. Диффузия лития в германии

Литий, как и медь, обладает аномально большой скоростью диффузии в германии. В кристаллической решетке германия литий образует твердый раствор внедрения и проявляет себя донором, создавая электронные уровни, расположенные на  $\sim 0,01$  эв от дна зоны проводимости.

Коэффициент диффузии лития в германии измерялся в широком интервале температур от  $150$  до  $900^\circ\text{C}$  методом электронно-дырочных переходов на монокристаллических слитках дырочного германия [22]. Опыт показал, что в этом интервале температур коэффициент диффузии лития изменяется на 4 порядка от  $\sim 3 \cdot 10^{-9}$  до  $\sim 10^{-5}$   $\text{см}^2/\text{сек}$ , что соответствует температурному ходу, описываемому уравнением

$$D_{\text{Li} \rightarrow \text{Ge}} = 13 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{10700}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Подвижность ионов лития в германии исследовалась Северинсом и Фуллером [49]. Использованная ими установка схематически показана на рис. 74. Источник ионов лития в германии создавался кратковременным вплавлением (30 сек при  $800^\circ\text{C}$ ) металла в повер-

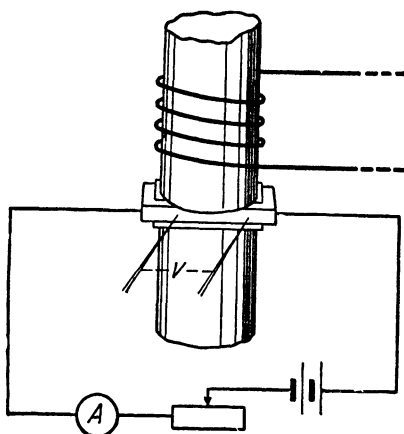


Рис. 74. Схема установки по исследованию переноса лития в германии.

ностный слой германия. При этом в области сплавления образовывался сплав, насыщенный литием, из которого последний диффундировал в германий, образуя полусферическую диффузионную область. После такого кратковременного прогрева образец быстро охлаждался, шлифовкой и травлением его поверхность очищалась от оставшегося лития и загрязнений, а затем специальным травлением полностью удалялась область сплава, обогащенная литием. После травления на поверхности образца образовывалась лунка глубиной 0,125—0,250 мм и диаметром около 0,5 мм, концентрично с которой находилась диффузионная область, обогащенная литием, в которой проводимость меняла знак с  $p$  на  $n$ . Граница возникшего  $p$ — $n$ -перехода выявлялась электрическим осаждением титаната бария.

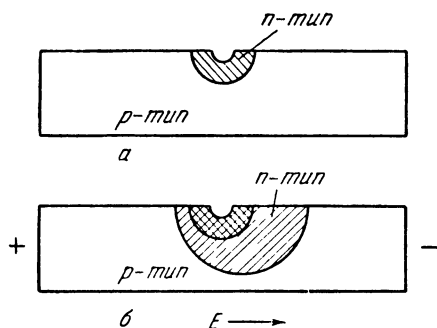


Рис. 75. Иллюстрация к методике измерения подвижности ионов лития в германии [49].

а — образец германия с вплавленной каплей лития (после травления); б — контур «пятна» после выдержки в электрическом поле.

Диаметр диффузионного пятна, образовавшегося в результате диффузии, составлял 0,89—1,4 мм. Затем такой образец помещался в постоянное электрическое поле (напряженностью 1—10 в/см), и наблюдалось перемещение лития. Ток, который пропусклся через образец (0,3—10 а), служил одновременно и для нагрева его. Температура определялась по изменению сопротивления образца с нагревом.

После выдержки в электрическом поле в течение необходимого времени (время варьировалось от 5 мин. до 5 час.) образец быстро охлаждался (примерно за 40 сек) до комнатной температуры и очищался от загрязнений. Затем осаждением титаната бария снова проявлялся контур  $p$ — $n$ -перехода. Этот контур всегда был смещен в сторону катода (рис. 75) и при этом оказывался значительно рас-

ширеннее, чем в области сплавления. После травления на поверхности образца образовывалась лунка глубиной 0,125—0,250 мм и диаметром около 0,5 мм, концентрично с которой находилась диффузионная область, обогащенная литием, в которой проводимость меняла знак с  $p$  на  $n$ . Граница возникшего  $p$ — $n$ -перехода выявлялась электрическим осаждением титаната бария.

ширенным вследствие радиальной диффузии. Зная величину смещения  $x$ , напряженность электрического поля  $E$  и время  $t$ , можно было без труда определить подвижность ионов лития  $u$  по формуле

$$u = \frac{x}{Et}.$$

Воспользовавшись затем соотношением Эйнштейна (V, 55),

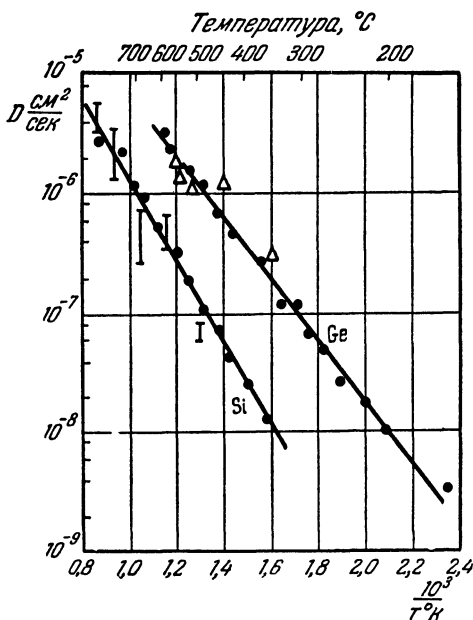


Рис. 76. Диффузия лития в германии и кремнии [22].

можно было определить также и коэффициент диффузии (табл. 13)\*. Температурная зависимость диффузии лития показана на рис. 76.

\*) Трудность этого метода заключается в выборе оптимального температурного интервала измерений. При высоких температурах область твердого раствора лития в германии очень расплывается из-за диффузии. Это сильно снижает концентрацию лития в этой области и затрудняет точное установление границы локализации  $p-n$ -перехода. С другой стороны, при низких температурах концентрация лития в этой области мала из-за малой растворимости его в германии.

Т а б л и ц а 13

Подвижность и коэффициент диффузии лития  
в германии при различных температурах [49]

$t, ^\circ\text{C}$	Время прогрева $t, \text{сек}$	Напряжен- ность элек- трического поля $E,$ $\text{в/см}$	$\mu \cdot 10^6,$ $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$	$D \cdot 10^7,$ $\text{см}^2/\text{сек}$
150	1 500	6,00	0,085	0,031
174	8 400	9,00	0,201	0,078
203	13 200	5,45	0,248	0,102
227	1 000	6,15	0,430	0,183
254	1 000	4,27	0,560	0,255
274	9 000	4,00	0,97	0,458
295	7 200	3,70	1,36	0,667
313	7 200	3,25	2,17	1,10
334	3 800	2,52	2,23	1,17
358	6 300	2,26	3,92	2,14
373	4 620	2,56	4,68	2,61
400	4 500	2,06	5,98	3,48
418	3 600	2,22	7,22	4,31
451	300	1,60	10,0	6,50
460	600	2,20	10,6	6,70
47,3	2 760	1,65	13,3	8,56
491	2 400	1,33	16,3	11,4
524	1 500	1,71	22,6	15,5
554	1 680	1,50	24,6	17,6
574	900	1,49	32,2	23,6
600	600	1,24	43,0	32,4

### § 9. Влияние примесей на диффузию в германии

Наличие различного рода примесей в исходном материале, как указывалось выше (см. гл. IV), может заметно влиять на процессы самодиффузии и гетеродиффузии в полупроводниках. Экспериментальные исследования в этой области представляют несомненный интерес для выяснения характера взаимодействия примесей в полупроводниках и имеют важное значение для решения прикладных задач полупроводниковой техники. В настоящее время количество экспериментальных данных по этому вопросу незначительно, к тому же они носят чисто качественный характер. Однако следует ожидать, что потребности полупроводниковой техники вызовут в ближайшее время более интенсивное развитие таких исследований.

Влияние примесей на скорость диффузии в германии впервые наблюдалось нами при исследовании диффузии олова в германии [19], выполненном на слитках германия электронного типа с различной концентрацией доноров (сурьмы) от  $10^{14}$  до  $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ . Коэффициенты диффузии измерялись при различных температурах диффузионного отжига в пределах  $600\text{--}900^\circ\text{C}$  (рис. 77). Концентрация доноров в образцах определялась измерениями постоянной Холла при комнатной температуре. Оказалось, как

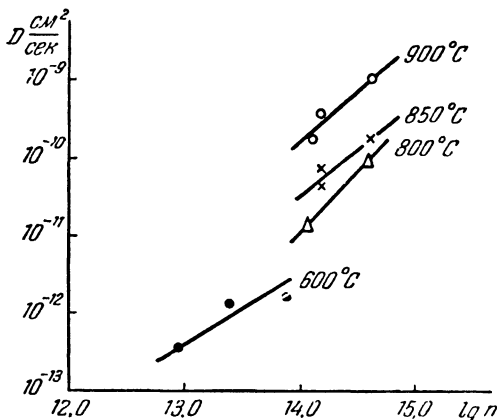


Рис. 77. Диффузия олова в германии в зависимости от концентрации примесей в образцах [19].

это видно из рис. 77, что чем больше концентрация донорных примесей в германии, тем больше и коэффициент диффузии олова в этих образцах. При этом обращает на себя внимание то, что такая концентрационная зависимость наблюдается в германии при очень незначительных концентрациях, составляющих всего  $10^{-5}\text{--}10^{-7}\%$  по отношению к концентрации основных атомов решетки.

В наших опытах наблюдалась также различная температурная зависимость для коэффициентов диффузии сурьмы в слитках германия  $n$ - и  $p$ -типа при одинаковой концентрации носителей тока в этих слитках [19] (рис. 78).

Фуллер и Северинс [49] наблюдали изменение скорости диффузии лития в германии при наличии примесей

индия, галлия и цинка. Опыты проводились ими на образцах германия, легированных индием, галлием и цинком до концентраций  $6,4 \cdot 10^{17}$ ,  $2,8 \cdot 10^{17}$  и  $2,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  соответственно. На тщательно пришлифованные и очищенные образцы германия помещались тонкие пластинки лития, которые кратковременным нагревом (в течение 30 сек при  $530^\circ \text{C}$ ) в атмосфере очищенного гелия сплавились с поверхностным слоем германия. Такая же операция проделывалась с противоположной стороной образца.

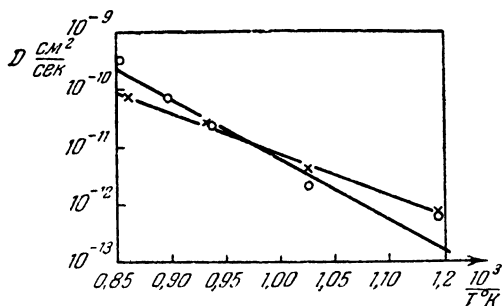


Рис. 78. Диффузия сурьмы в слитках германия *n*- и *p*-типа.

○ — для образцов *n*-Ge,  $n \cong 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta \varepsilon = 2,2 \text{ эв}$ ,  $D_0 = 0,4 \text{ см}^2/\text{сек}$ ; × — для образцов *p*-Ge,  $p \cong 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta \varepsilon = 1,45 \text{ эв}$ ,  $D_0 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Затем образцы помещались в эвакуированные ампулы и подвергались диффузионному отжигу при заданной температуре. Температура и время отжига выбирались, исходя из данных по растворимости и скорости диффузии лития в германии таким образом, чтобы образцы после насыщения оставались дырочными, но все же были близки к состоянию полной компенсации примесей. Были также приняты меры, чтобы предотвратить высаживание лития из германия при закалке. Коэффициенты диффузии лития определялись посредством измерения проводимости слоев германия, снятых с образца при последовательном стачивании. Таким способом удалось определить коэффициент диффузии лития в германии при достаточно низких температурах, в пределах от  $25$  до  $200^\circ \text{C}$ .

Опыты Фуллера и Северинса [49] показали (рис. 79), что примеси индия, галлия и цинка существенно снижают коэффициент диффузии лития в германии. Можно полагать, что снижение скорости диффузии связано с образованием в германии спаренных донорно-акцепторных комплексов, которые и приводят к уменьшению эффективной скорости диффузии лития. С этой точки зрения обращает на себя внимание то, что добавки цинка сказываются более эффективно на торможении скорости диффузии лития, чем это имеет место при добавках индия или галлия. Это находится в согласии с тем, что цинк присутствует в германии в виде ионов  $Zn^{2-}$  и, следовательно, может связать два атома лития.

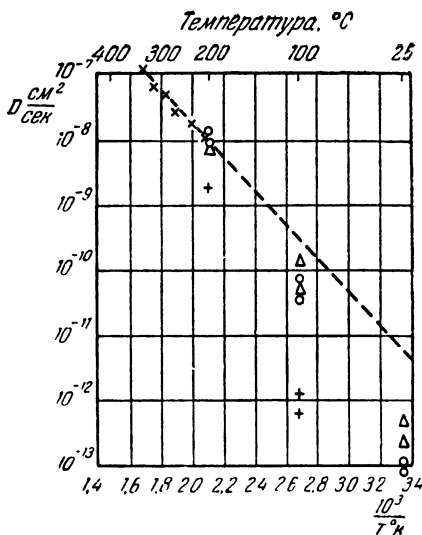


Рис. 79. Диффузия лития в германии при наличии примесей индия, галлия и цинка [49].

○ — легированный индием  $6,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  
 △ — легированный галлием  $2,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;  
 + — легированный цинком  $2,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Нами совместно с В. М. Прохоровым и Л. И. Новожиловой [50] была также исследована диффузия сурьмы и индия в слитках германия, легированных сурьмой. Опыты проводились на однородных монокристаллических слитках германия с содержанием сурьмы  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^3$ ,  $7,7 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^3$ ,  $4,8 \cdot 10^{17} \text{ ат/см}^3$  и  $1,5 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$ . Коэффициенты диффузии сурьмы в этих слитках определялись с помощью радиоактивного изотопа  $Sb-124$ , нанесенного в виде тонкого слоя на тщательно шлифованную и очищенную (травлением) поверхность образцов. Распределение концентрации радиоактивной сурьмы в исследуемых слитках после диффузионного отжига определялось одновременно двумя методами: измерением интенсивности радиоактивного излучения снятого слоя и измерением



интегральной активности образца после снятия слоя (см. гл. V). Для получения более достоверных данных при каждой температуре опыта производились измерения на нескольких образцах, и полученные данные усреднялись. Одновременно с образцами, подвергавшимися диффузионному отжигу, при той же температуре, но в отдельной эвакуированной ампуле отжигался образец без слоя сурьмы, служивший для контроля происходящих в процессе отжига изменений свойств германия, которые учитывались при анализе экспериментальных данных.

Измерения коэффициентов диффузии сурьмы были выполнены в широком интервале температур (от  $\sim 650$  до  $\sim 920^\circ\text{C}$ ) и на большом количестве образцов ( $\sim 60$  штук) (табл. 14).

Таблица 14

Коэффициенты диффузии сурьмы в германии при различных температурах отжига для образцов, легированных различной концентрацией сурьмы [50]

$N_{\text{Sb}} =$ $=1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$		$N_{\text{Sb}} =$ $=7,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$		$N_{\text{Sb}} =$ $=4,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$		$N_{\text{Sb}} =$ $=1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	
$t, ^\circ\text{C}$	$D, \text{ см}^2/\text{сек}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, \text{ см}^2/\text{сек}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, \text{ см}^2/\text{сек}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, \text{ см}^2/\text{сек}$
887	$1,59 \cdot 10^{-10}$	887	$4,8 \cdot 10^{-11}$	887	$1,60 \cdot 10^{-10}$	928	$4,5 \cdot 10^{-10}$
835	$7,9 \cdot 10^{-11}$	800	$3,4 \cdot 10^{-11}$	800	$2,4 \cdot 10^{-11}$	842	$8,9 \cdot 10^{-11}$
800	$4,1 \cdot 10^{-11}$	759	$2,9 \cdot 10^{-11}$	749	$1,07 \cdot 10^{-11}$	796	$5,0 \cdot 10^{-11}$
749	$1,27 \cdot 10^{-11}$	749	$6,7 \cdot 10^{-12}$	696	$4,1 \cdot 10^{-12}$	748	$9,6 \cdot 10^{-12}$
696	$3,2 \cdot 10^{-12}$	696	$3,0 \cdot 10^{-12}$	646	$8,5 \cdot 10^{-13}$	696	$2,6 \cdot 10^{-12}$
646	$2,3 \cdot 10^{-12}$	646	$3,5 \cdot 10^{-13}$			652	$9,3 \cdot 10^{-13}$

Зависимость коэффициента диффузии от температуры в пределах экспериментальных погрешностей удовлетворительно описывается обычной экспоненциальной зависимостью вида (В,З). Диффузионные параметры  $Q$  и  $D_0$ , вычисленные из графиков зависимости  $\lg D = f(1/T)$  для каждой серии образцов с одинаковой концентрацией, сведены в табл. 15.

Сопоставление диффузионных параметров для различных серий исследованных образцов указывает на закономерное возрастание  $Q$  и  $D_0$  с увеличением содержания

Таблица 15

$N_{Sb}$ , см <sup>-3</sup>	$Q_{эксп}$ , эв	$D_0_{эксп}$ , см <sup>2</sup> /сек
$1,2 \cdot 10^{15}$	1,69	$2,7 \cdot 10^{-3}$
$7,7 \cdot 10^{15}$	1,81	$5,4 \cdot 10^{-3}$
$4,8 \cdot 10^{17}$	2,05	$1,1 \cdot 10^{-1}$
$1,5 \cdot 10^{18}$	2,13	$3,5 \cdot 10^{-1}$

сурьмы в исходных слитках германия. Так, при увеличении концентрации сурьмы в тысячу раз энергия активации возрастает на 30%, а  $D_0$  возрастает в 130 раз.

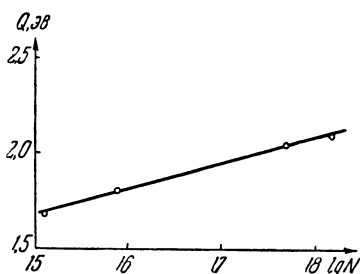


Рис. 80. Влияние концентрации сурьмы в германии на энергию активации при диффузии.

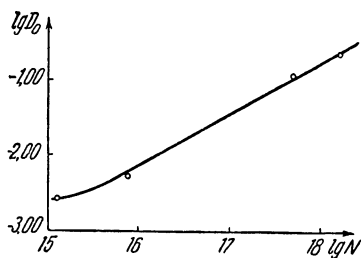


Рис. 81. Влияние концентрации сурьмы в германии на величину  $D_0$ .

Зависимость  $Q$  и  $D_0$  от концентрации сурьмы в исходных слитках иллюстрируется графиками (рис. 80 и 81). В соответствии с этими графиками  $Q$  и  $D_0$  как функции концентрации сурьмы могут быть выражены уравнениями:

$$Q = 0,142 \lg N_{Sb} - 0,45,$$

$$\lg D_0 = 0,0886 \lg^2 N_{Sb} - 2,28 \lg N_{Sb} + 11,53.$$

Отсюда видно, что влияние различных концентраций сурьмы в исходных слитках германия сильнее всего сказывается на величине  $D_0$ , в то время как энергия активации значительно слабее подвержена этому влиянию.

Представляет также интерес сопоставление концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии сурьмы в германии при различных значениях температуры диффузионного отжига (рис. 82). Из рис. 82 видно, что «изотермы диффузии» имеют явно выраженный минимум, положение которого с понижением температуры несколько смещается в сторону

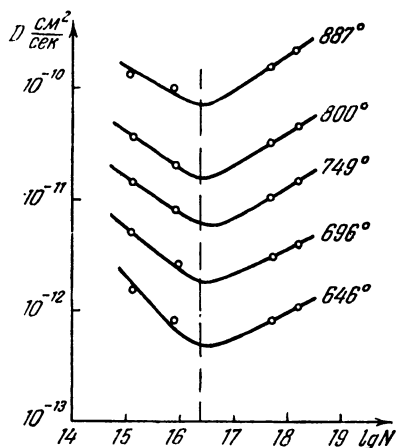


Рис. 82. Изотермы диффузии сурьмы в образцах германия, легированных сурьмой [50].

более высоких концентраций легирующей сурьмы.

Поскольку концентрация первоначально введенной сурьмы в слитках германия слишком мала, чтобы вызвать заметное изменение постоянной решетки или собственной частоты колебаний атомов германия, то в соответствии с формулой Верта и Зинера (см. гл. II) возрастание  $D_0$  с увеличением концентрации сурьмы может быть приписано росту энтропии активации  $\Delta S$ . Это возрастание  $\Delta S$  вызывается общим ростом эн-

тропии системы в связи с переходом ее из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние. С другой стороны, увеличение концентрации примесей приводит к увеличению концентрации вакансий в решетке, а следовательно, к возрастанию степени беспорядка в системе. В табл. 16 приводятся значения  $\Delta S$ , вычисленные по формуле (III,34) из экспериментальных величин  $D_0$ .

Наблюдающееся здесь возрастание энергии активации не укладывается в обычные представления теории. Если энергия активации пропорциональна энергии связи решетки, то, казалось бы, должна иметь место обратная зависимость: увеличение концентрации примеси должно приводить к уменьшению энергии связи в решетке и, следовательно, к уменьшению энергии активации. Видимо, здесь играют роль другие, в настоящее время еще не выяс-

Таблица 16

$N_{Sb},$ см <sup>-3</sup>	$\Delta S,$ кал/моль·град	$N_{Sb},$ см <sup>-3</sup>	$\Delta S,$ кал/моль·град
1,2·10 <sup>15</sup>	5,4	4,8·10 <sup>17</sup>	12,8
7,7·10 <sup>15</sup>	6,8	1,5·10 <sup>18</sup>	15,0

ненные факторы. Следует заметить, что аналогичный ход энергии активации наблюдался и для ряда металлических систем [61]. Однако в этих случаях концентрация примеси была значительной (до 15%), тогда как в наших опытах максимальное содержание примеси составляло лишь 0,003%.

Вернемся теперь к рис. 82. Поскольку, согласно Верту и Зинеру [см. (II,33)],  $\lg D \sim \Delta G$ , то «изотермы диффузии» на рис. 82 выражают ход изменения свободной энергии как функции концентрации первоначально введенной в германий сурьмы. Отсюда следует, что изменение свободной энергии системы имеет для каждой температуры минимальное значение при определенной концентрации примеси. Другими словами, это значит, что при данной концентрации и для данной температуры система находится в наиболее устойчивом состоянии, при котором процесс диффузии наиболее затруднен.

Некоторые предварительные результаты получены нами также для диффузии индия в слитках германия, легированных сурьмой. Полученные результаты показывают, что зависимость энергии активации  $Q$  и предэкспоненциального множителя  $D_0$  от концентрации введенной сурьмы здесь носит иной характер, чем в случае диффузии самой сурьмы в таких слитках: значения  $Q$  и  $D_0$  убывают с увеличением концентрации сурьмы.

Д. А. Петров с сотрудниками [51] исследовал диффузию сурьмы в германии, легированном алюминием. Опыты проводились в температурном интервале 650—930° С на большом количестве образцов. В результате было установлено, что диффузионные параметры зависят от концентрации алюминия в слитках, что иллюстрируется данными табл. 17.

Таблица 17

Диффузия сурьмы в германии,  
легированном алюминием

Концентрация алюминия, см <sup>-3</sup>	$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек	$Q$ , ккал/моль
$2,4 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	36
$2,0 \cdot 10^{16}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	63
$4,0 \cdot 10^{17}$	0,5	77
$3,0 \cdot 10^{18}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	71

Как видно из этой таблицы, с увеличением концентрации алюминия здесь возрастают энергия активации и предэкспоненциальный множитель, как и в рассмотренном

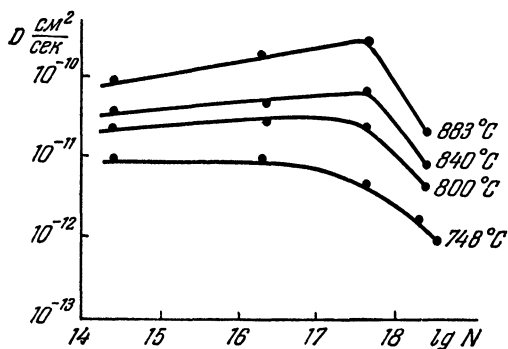


Рис. 83. Диффузия сурьмы в слитках германия, легированных алюминием [51].

выше случае диффузии сурьмы в слитках германия, легированных сурьмой. Лишь при достаточно высокой концентрации  $Q$  и  $D_0$  убывают. Полученные изотермы диффузии (рис. 83) в этом случае характеризуются слабо выраженным максимумом.

Валента [63] исследовал диффузию индия, сурьмы, мышьяка и олова в германии, легированном мышьяком, галлием и в чистом (собственном) германии в интервале температур 750—875° С. При этом оказалось, что донор-

ные примеси (As и Sb) диффундируют в высоколегированных образцах германия *n*-типа в 1,3—2,7 раза быстрее, нежели в чистом германии. В высоколегированных образцах *p*-типа эти же примеси диффундируют примерно в 2 раза медленнее, нежели в чистом германии.

Диффузия акцепторной примеси (индия) меньше зависит от количества примесей в исследуемых образцах, однако изменение скорости диффузии происходит в том же направлении: диффузия акцепторов меньше в германии *n*-типа, нежели в германии *p*-типа. Скорость диффузии олова также оказалась больше в германии *n*-типа, чем в германии *p*-типа.

Приведенные в этом параграфе экспериментальные результаты несомненно показывают, что процессы диффузии в полупроводниках существенно зависят от чистоты материала, наличия в нем различного рода примесей. На основании этих данных еще трудно сделать какие-либо количественные оценки, однако качественные выводы здесь определенные: диффузия донорной примеси заметно замедляется присутствием в образцах акцепторов, как и наоборот — диффузия акцепторной примеси замедляется присутствием в слитках доноров. Можно думать, что это обстоятельство связано с наложением дополнительной связи на диффундирующие атомы из-за донорно-акцепторного взаимодействия, о котором речь шла в гл. III. Что же касается взаимного влияния двух донорных (или акцепторных) примесей, то здесь зависимость обратная — их взаимодействие приводит к ускорению процесса диффузии.

### § 10. Самодиффузия в германии

Самодиффузия в германии была впервые исследована в работе [18] с помощью радиоактивного изотопа Ge-71. Радиоактивный изотоп осаждался на поверхность германия из горячего щелочного оксалатного раствора GeO<sub>2</sub>. Диффузионный прогрев образцов производился в вакууме при различных температурах в интервале от 780 до 930° С.

Эти опыты показали, что коэффициент самодиффузии германия очень мал и по крайней мере в 50—100 раз меньше коэффициентов диффузии наиболее медленно диффундирующих в германии чужеродных атомов. Была

получена следующая зависимость коэффициента самодиффузии от температуры:

$$D_{\text{Ge} \rightarrow \text{Ge}} = 87 \exp\left(-\frac{73\,500}{RT}\right) \text{см}^2/\text{сек.}$$

Однако более тщательные опыты, которые впоследствии

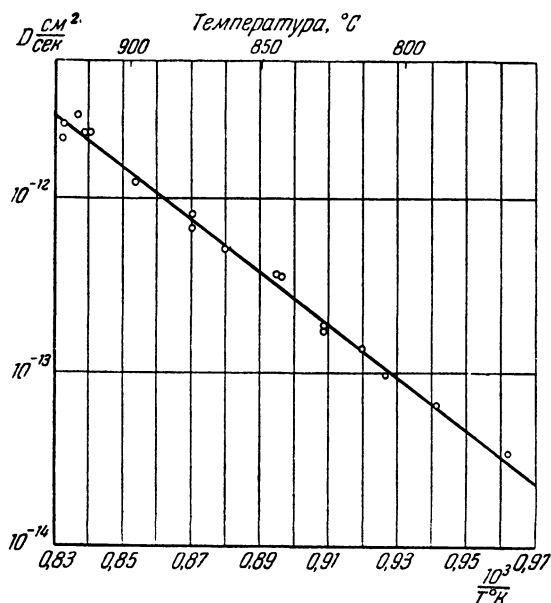


Рис. 84. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии германия [52].

были выполнены этими же авторами [52], дали несколько иную температурную зависимость (рис. 84):

$$D_{\text{Ge} \rightarrow \text{Ge}} = 7,8 \exp\left(-\frac{68\,500}{RT}\right) \text{см}^2/\text{сек.}$$

Вероятная погрешность для показателя экспоненты оценивается в  $\pm 0,96$  ккал/моль, а для предэкспоненциального множителя  $\pm 3,4$  см<sup>2</sup>/сек.

В табл. 18 приводятся коэффициенты самодиффузии в германии при различных значениях температуры.

Каков механизм самодиффузии германия? Наиболее вероятен здесь вакантный механизм, при котором процесс

Таблица 18

Коэффициенты самодиффузии в германии при различных температурах отжига

$t, ^\circ\text{C}$	$D, \text{см}^2/\text{сек}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, \text{см}^2/\text{сек}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D, \text{см}^2/\text{сек}$
766,2	$3,48 \cdot 10^{-14}$	845,0	$35,1 \cdot 10^{-14}$	916,2	$233,0 \cdot 10^{-14}$
788,6	$6,54 \cdot 10^{-14}$	845,0	$36,8 \cdot 10^{-14}$	918,6	$233 \cdot 10^{-14}$
806,1	$9,63 \cdot 10^{-14}$	863,6	$51,3 \cdot 10^{-14}$	918,6	$238 \cdot 10^{-14}$
813,8	$13,9 \cdot 10^{-14}$	875,9	$66,5 \cdot 10^{-14}$	921,8	$294 \cdot 10^{-14}$
827,4	$17,3 \cdot 10^{-14}$	875,9	$81,2 \cdot 10^{-14}$	927,3	$260 \cdot 10^{-14}$
827,4	$18,9 \cdot 10^{-14}$	898,5	$123,0 \cdot 10^{-14}$	927,8	$217 \cdot 10^{-14}$
842,2	$35,3 \cdot 10^{-14}$				

самодиффузии осуществляется перемещением атомов германия по вакансиям кристаллической решетки. В таком случае скорость самодиффузии должна определяться двумя факторами: скоростью образования вакансий и скоростью, с которой эти вакансии обмениваются местами с соседними атомами. Последнее представляет собою коэффициент диффузии вакансий, который обозначим через  $D_v$ . Если обозначить измеряемый на опыте коэффициент самодиффузии через  $D_{\text{сд}}$ , то вследствие равенства  $D_{\text{сд}}N_L = D_vN_v$  последний можно связать простым соотношением с коэффициентом диффузии вакансий  $D_v$ :

$$D_{\text{сд}} = D_v \frac{N_v}{N_L}. \quad (\text{VI},3)$$

Здесь  $N_v$  и  $N_L$  — концентрация вакансий и концентрация германия в узлах кристаллической решетки. Если воспользоваться данными Мэйбурга и Ротонди [32] для температурной зависимости концентрации вакансий в германии

$$N_v = 3 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{46\,300}{RT}\right) \text{см}^{-3}$$

и данными по самодиффузии [52], то для  $D_v$  получается следующая зависимость от температуры:

$$D_v = 2,5 \exp\left(-\frac{22\,200}{RT}\right) \text{см}^2/\text{сек}.$$

Таким образом, энергия активации для создания вакансии



составляет  $\sim 2$  эв (46 300 кал/моль), а для их движения по кристаллу  $\sim 1$  эв (22 200 кал/моль).

Знание этих величин позволяет по крайней мере оценочно решать некоторые прикладные задачи, связанные, например, с выбором режима термической обработки германия.

### § 11. Влияние примесей на самодиффузию германия

Рассмотрим вопрос о влиянии примесей и структурных дефектов на самодиффузию германия. Если механизм самодиффузии в германии носит вакантный характер, то естественно ожидать, что в кристаллах с большой концентрацией вакансий  $D_{\text{сд}}$  должно быть большим, чем в таких же кристаллах, но с меньшей концентрацией вакансий.

При высоких температурах вакансии в германии электрически заряжены, так как они являются акцепторами с энергетическим уровнем, расположенным на 0,2 эв выше верхнего края заполненной зоны [53]. С другой стороны, как это следует из [62], растворимость акцепторов в германии при данной температуре возрастает с введением доноров и убывает с введением других акцепторов. Поэтому, легируя германий донорной или акцепторной примесью, можно соответственно увеличивать или уменьшать концентрацию вакансий.

Пусть при данной температуре  $T$  концентрация вакансий в германии с собственной проводимостью будет  $N_{v_0}$ , а в германии с примесной проводимостью  $N_{v_i}$ . Концентрация ионизованных вакансий при этой температуре будет соответственно:

$$N_{v_0}^- = \frac{N_{v_0}}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_v - \mu}{kT}\right)}, \quad (\text{VI,4})$$

$$N_{v_i}^- = \frac{N_{v_i}}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_v - \mu_i}{kT}\right)}. \quad (\text{VI,5})$$

Здесь  $E_v$ ,  $\mu$ ,  $\mu_i$  — акцепторный уровень вакансий и уровень Ферми в собственном и примесном германии соответственно. Числа незаряженных вакансий  $N_{v_0}^*$ ,  $N_{v_i}^*$

соответственно, будут равны

$$N_{v_0} - N_{\bar{v}_0} = N_{v_0}^* = \frac{N_{v_0}}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\mu - E_v}{kT}\right)}, \quad (\text{VI,6})$$

$$N_{v_i} - N_{\bar{v}_i} = N_{v_i}^* = \frac{N_{v_i}}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\mu_i - E_v}{kT}\right)}. \quad (\text{VI,7})$$

Предполагая, что коэффициент диффузии пропорционален концентрации вакансий, и пренебрегая при высокой температуре различием между  $N_{v_0}^*$  и  $N_{v_i}^*$ , получаем

$$\frac{D}{D_i} = \frac{N_{v_0}}{N_{v_i}} = \frac{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\mu - E_v}{kT}\right)}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\mu_i - E_v}{kT}\right)}. \quad (\text{VI,8})$$

Поскольку  $(\mu - E_v) \gg kT$ , то

$$\frac{D}{D_i} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\mu_i - \mu}{kT}\right) = \frac{1}{2} \frac{n}{n_i}, \quad (\text{VI,9})$$

где  $n$  и  $n_i$  — концентрация электронов в примесном и собственном германии соответственно. При большой концентрации примесей (высокое легирование)  $n$  может быть значительно больше величины  $n_i$  при низких и умеренных температурах. Однако с ростом температуры это различие уменьшается, и  $D \rightarrow D_i$ .

Обозначив  $\mu - \mu_i = \Delta\mu$  и воспользовавшись формулой для самодиффузии  $D = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right]$ , можно (В,3) с учетом влияния примесей переписать в виде

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{(Q - \Delta\mu)}{RT}\right]. \quad (\text{VI,10})$$

Из этой формулы видно, что введение примесей приводит к уменьшению энергии активации на величину, равную разности расположения уровней Ферми в примесном и собственном полупроводнике. Вследствие этого должен возрасти и коэффициент самодиффузии в примесных полупроводниках по сравнению с собственными. Этот эффект может усиливаться еще за счет увеличения  $D_0$ , вызванного возрастанием энтропии системы.

Рассмотренные здесь соотношения были недавно проверены экспериментально Валента и Рамасастри [54].

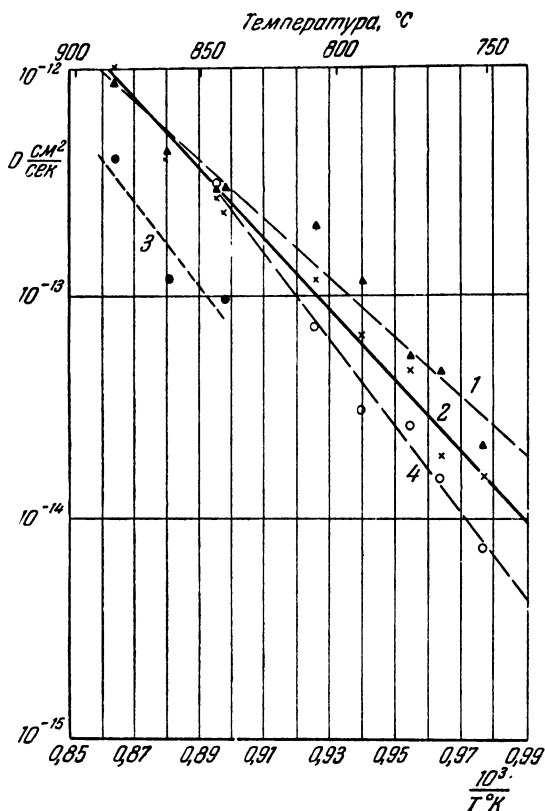


Рис. 85. Самодиффузия в образцах германия, легированных примесями [54].

1 — *n*-тип ( $N_D \cong 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ); 2 — беспримесный (уд. сопр 40 ом·см); 3 — *p*-тип ( $N_A \cong 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ); 4 — *p*-тип ( $N_A \cong 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

Для исследования самодиффузии были использованы слитки германия с собственной проводимостью, слитки германия *n*-типа, легированные мышьяком до концентрации  $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а также две партии образцов *p*-типа, легированных галлием до концентрации  $5 \cdot 10^{20}$  и  $1 \cdot 10^{20} \text{ ат/см}^{-3}$ . Коэф-

коэффициент самодиффузии измерялся с помощью изотопа Ge-71. Результаты, полученные в этой работе, приводятся в виде графиков на рис. 85. Недостаточная точность измерений не позволяет сделать количественную оценку, но качественно полученные результаты вполне согласуются с рассмотренными выше выводами.

## § 12. Испарение примесей из германия

Высокотемпературный прогрев германия в вакууме приводит к испарению содержащихся в нем примесей.

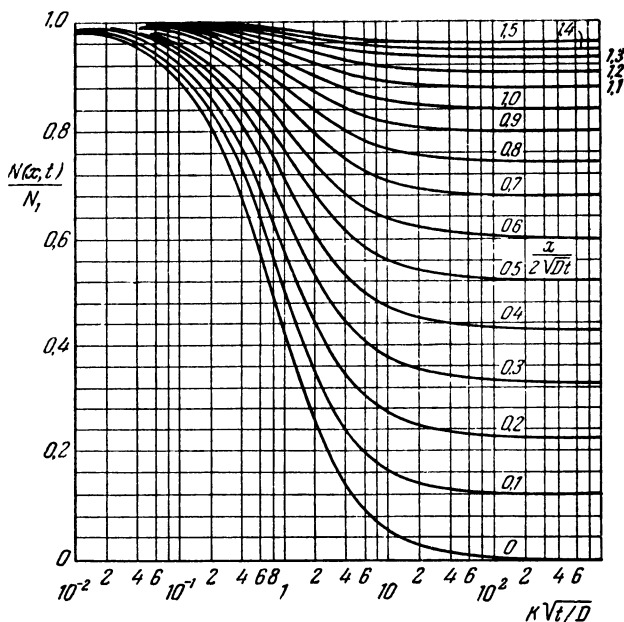


Рис. 86. Испарение сурьмы из германия [57].

Расчетные кривые,  $K$  — константа, определяющая скорость прохождения частиц через границу раздела твердое тело—вакуум.)

Этим способом, например, удастся очистить германий от ничтожно малых количеств меди, а также некоторых других элементов (см. [55, 56]).

При непрерывной откачке, когда в системе, в которой происходит прогрев образца, поддерживается достаточно высокий вакуум, испарение примесей лимитируется двумя процессами: 1) скоростью диффузии примесей из объема кристалла к его поверхности и 2) скоростью преодоления примесными атомами границы раздела твердое тело—вакуум. В более общем случае накладывается еще ограничение, связанное с удалением примесных атомов из газовой фазы— скоростью откачки системы.

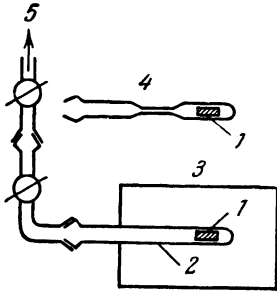


Рис. 87. Установка для исследования испарения примесей из германия [57].

1 — образец, 2 — прямая трубка, 3 — печь, 4 — трубка с перегородкой, 5 — к насосу.

Задача об испарении примесей из германия с учетом этих условий была рассмотрена Смитсом и Миллером [57].

Диффузионное уравнение Фика ( $B, 1'$ ) решается при следующем граничном условии:

$$D \left. \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = KN(0, t), \quad (\text{VI}, 11)$$

где  $N(0, t)$  — концентрация вещества на поверхности кристалла,  $K$  — константа, определяющая скорость прохождения частиц через границу раздела твердое тело—вакуум.

Для удобства решения задачи вводится коэффициент распределения примесей между твердой и газовой фазами  $K_d = \frac{N_g}{N_r}$ . Здесь  $N_g$  — концентрация диффундирующего вещества в газовой фазе, которая находится в равновесии с  $N_r$  — концентрацией в твердой фазе. Предполагается, что  $K_d$  не зависит от концентрации диффундирующего вещества.

В более общем случае, когда прогрев происходит в объеме с конечной скоростью откачки  $L$ , граничное условие при решении уравнения Фика может быть записано в виде

$$D \left. \frac{\partial N(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{L}{A} N_r = N(0, t) \frac{LK}{L + K_d KA} = K' N(0, t).$$

(VI, 12)

Здесь  $A$  — общая площадь поверхности образца, из которого происходит испарение примеси. При  $L \gg K_d K A$  будет  $K' = K$ . Решение уравнения Фика с начальным условием  $N(x, t) = N_1$  при  $t = 0$  и  $x \geq 0$  с учетом граничного условия (VI,12) приводит к следующему уравнению для распределения диффундирующего вещества в кристалле:

$$\frac{N(x, t)}{N_1} = \operatorname{erf} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} + \left\{ \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + K' \left( \frac{t}{D} \right)^{1/2} \right] \right\} \times \\ \times \exp \left( \frac{K'x}{D} + \frac{K'^2 t}{D} \right). \quad (\text{VI}, 13)$$

Графическое решение этого уравнения показано на рис. 86.

В опытах [56] было экспериментально определено распределение концентрации  $N(x, t)$  в образцах германия

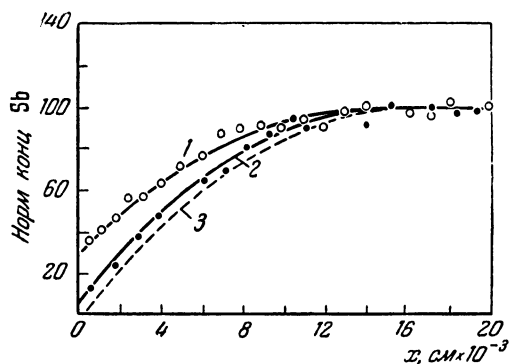


Рис. 88. Концентрационные кривые для испарения сурьмы из германия под откачкой [57]. 1 — трубка с перетяжкой,  $L = 0,223 \text{ см}^3/\text{сек}$ ;  $K = 3,1 \times 10^{-8} \text{ см}/\text{сек}$ ,  $D = 9,0 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ ; 2 — прямая трубка,  $L = 900 \text{ см}^3/\text{сек}$ ,  $K = 2,43 \times 10^{-7} \text{ см}/\text{сек}$ ,  $D = 8,7 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ ; 3 —  $K = \infty$ ,  $D = 8,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

после прогрева в вакууме. Образцы первоначально были легированы радиоактивной сурьмой, равномерно распределенной по слитку, с концентрацией  $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ ат}/\text{см}^3$ . Часть образцов прогревалась в вакуумной системе при скорости откачки  $900 \text{ см}^3/\text{сек}$ , другая часть — при скорости  $0,223 \text{ см}^3/\text{сек}$  (рис. 87).

На рис. 88 изображены концентрационные кривые для двух образцов, которые прогревались в течение 72 часов

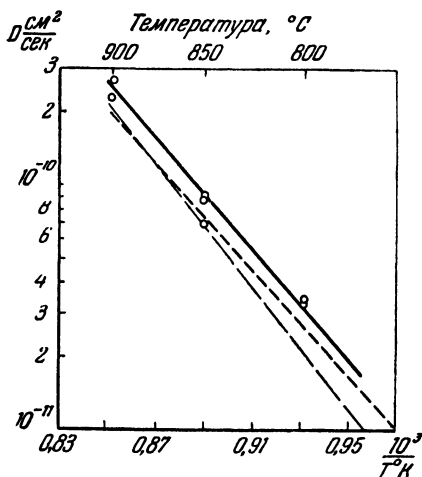


Рис. 89. Температурная зависимость коэффициента диффузии сурьмы в германии по данным различных авторов [57].

— по испарению, — — — Данлэп,  
- - - Фуллер.

при  $850^{\circ}\text{C}$ . По этим кривым вычислялись коэффициенты диффузии  $D$  и константы  $K$ . Оказалось, что в первом случае  $D = 9 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $K' = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}/\text{сек}$ , а во втором —  $D = 8,7 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $K = 2,43 \cdot 10^{-7} \text{ см}/\text{сек}$ . Пунктирная кривая соответствует случаю  $N(0, t) = 0$  для всех значений  $t$ .

Прогрев образцов при различных температурах позволяет определить  $D$  и  $K$  как функцию температуры (рис. 89, 90). В соответствии с полученными графиками  $K$  и  $D$  могут быть описаны следующими уравнениями:

$$K = 1,1 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{2,19}{kT}\right) \text{ см}/\text{сек}, \quad D = 1,3 \exp\left(-\frac{2,26}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Интересно отметить, что энергия активации для проницаемости поверхности раздела в пределах экспериментальных погрешностей имеет то же значение, что и энергия активации для диффузии.

Энергетический параметр (показатель экспоненты), определяющий рост величины  $K$  с температурой, может интерпретироваться как высота потенциального барьера, который должен преодолеть атом сурьмы, чтобы выйти из кристалла в окружающую среду. Согласно экспериментальным данным его значение равно  $2,19 \text{ эв}/\text{атом}$ .

Полученные здесь значения коэффициентов диффузии находятся в хорошем согласии с другими данными. Зная

$K$  и  $K'$  при различных температурах, можно из уравнения (VI,14) вычислить коэффициент распределения  $K_d$  при различных значениях температуры, пользуясь формулой

$$K_d = \frac{L}{A} \left( \frac{1}{K} - \frac{1}{K'} \right). \quad (\text{VI},14)$$

Оказалось, что  $K_g$  возрастает с температурой по следующему закону:

$$K_d = 6,7 \exp \left( - \frac{1,2 \text{ эв}}{kT} \right).$$

На основании данных по испарению в работе [57] произведена также оценка энергии связи атомов сурьмы в решетке германия. Энергетический параметр в уравнении для температурной зависимости коэффициента распределения, как это следует из образований, характеризует

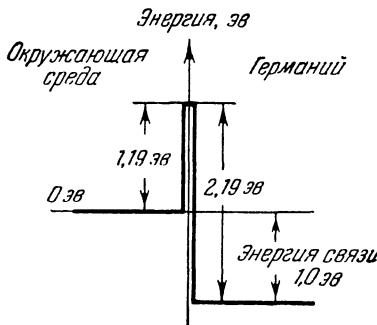


Рис. 91. Энергия связи сурьмы в германии [57].

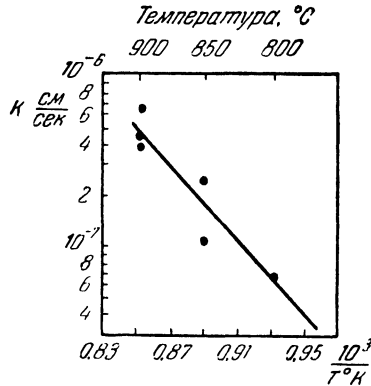
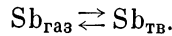


Рис. 90. Температурная зависимость величины  $K$  [57].

из термодинамических соизменение энергии для реакции перехода атома сурьмы из газовой фазы в твердую фазу или наоборот:



Считая среднюю энергию атомов сурьмы в газовой фазе равной  $\frac{3}{2} kT$ , можно энергию связи  $U$  атомов сурьмы в германии определить по формуле

$$U = \Delta E - \frac{3}{2} kT.$$

Здесь  $\Delta E$  — энергетический параметр, определяющий рост величины  $K$  с температурой (2,19 эв). При  $923^\circ \text{C}$   $\frac{3}{2} kT =$



$= 0,155 \text{ эв}$ , отсюда  $U \cong 1,0 \text{ эв}$ . При этом под энергией связи здесь следует понимать разность значений энергии атома сурьмы вне кристалла (в газе) и в решетке германия при данной температуре (рис. 91).

### § 13. Проникновение, растворение и диффузия газов в германии

Процессы выращивания монокристаллов германия, а также высокотемпературный прогрев германия при различных технологических операциях обычно проводятся либо в атмосфере водорода, или инертного газа (гелий, аргон), либо в вакууме.

При этом в германий проникают различные газы, которые могут существенно влиять на его электрические свойства. Процессы проникновения, растворения и диффузии газов в германии в настоящее время изучены еще крайне недостаточно, несмотря на их важность, в особенности для решения прикладных задач.

Веринген и Вармольтц [58] первые детально изучили диффузию и растворимость водорода и гелия в монокристаллических слитках германия и кремния в зависимости от температуры и давления газа.

Использованная ими установка схематически изображена на рис. 92. Исследуемый газ проникал через тонкие стенки в высверленную в слитке германия (или кремния) полость (рис. 93), откуда подавался для анализа в масс-спектрометр. Нагрев слит-

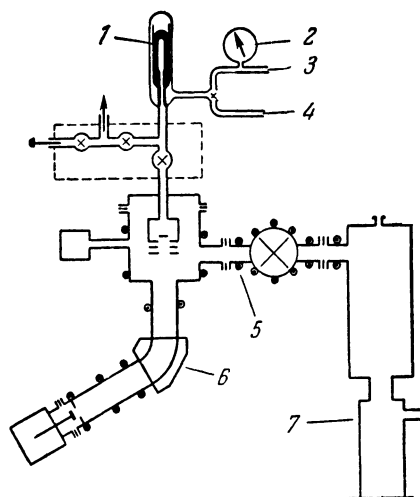


Рис. 92. Установка для исследования диффузии, растворимости и проницаемости газов в германии и кремнии [58].

1 — капсула с образцом, 2 — манометр, 3 — газ, 4 — к вакуумному насосу, 5 — нагреватель, 6 — магнит, 7 — диффузионный насос.

сталлических слитках германия и кремния в зависимости от температуры и давления газа. Использованная ими установка схематически изображена на рис. 92. Исследуемый газ проникал через тонкие стенки в высверленную в слитке германия (или кремния) полость (рис. 93), откуда подавался для анализа в масс-спектрометр. Нагрев слит-

ка производился с помощью вмонтированной в установку электропечки, а давление газа контролировалось манометром. Масс-спектроскопический анализ позволял отделить исследуемый газ от других газов, которые в процессе нагрева могли выделиться из слитка.

Для характеристики процессов проникновения, растворения и диффузии газов в твердых телах авторы [58] пользовались следующими тремя величинами:

1. Коэффициентом диффузии  $D$ , определяющим скорость перемещения газовых частиц по кристаллу.

2. Растворимостью  $S$ , определяющей равновесную концентрацию газа в твердом теле (в *молек/см<sup>3</sup>*) при данной температуре и внешнем давлении газа в одну атмосферу.

3. Проницаемостью  $P$ , определяющей количество газа (в молекулах), которое проходит за 1 сек через перегородку (из исследуемого твердого тела) толщиной в 1 см и площадью в 1 см<sup>2</sup> при разности давлений с одной и другой стороны стенки в 1 атм. Проницаемость  $P$  связана с коэффициентом диффузии и растворимостью простым соотношением:  $P=DS$ . Температурная зависимость этой величины может быть выражена в виде

$$P = DS = D_0 \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) S_0 \exp\left(\frac{H_S}{RT}\right) = P_0 \exp\left(-\frac{Q_P}{RT}\right),$$

где энергия активации проницаемости  $Q_P$  является суммой энергии активации для диффузии  $Q_D$  и теплоты растворения  $H_S$ .

Полученные в работе [58] кривые (рис. 94, 95) приводят к следующим выводам.

Проницаемость германия водородом, как видно из рис. 94, возрастает с температурой экспоненциально:

$$P = 2,3 \cdot 10^{19} \exp\left(-\frac{47000}{RT}\right).$$

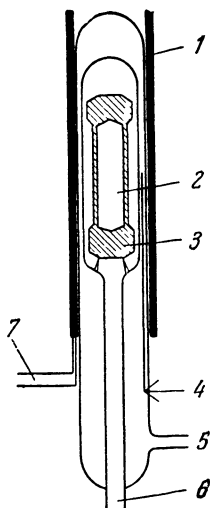


Рис. 93. Схематическое устройство капсулы с образцом [58].

1 — печь, 2 — газ, 3 — капсула (полупроводник), 4 — термомпара, 5 — откачка, 6 — к масс-спектрометру, 7 — питание печи

Аналогичным образом (рис. 95) изменяется с температурой диффузия, растворимость и проницаемость гелия в германии:

$$D = 6,1 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{16\,000}{RT}\right) \text{ с.м}^2/\text{сек},$$

$$S = 1,4 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{13\,000}{RT}\right) \text{ молек} \cdot \text{с.м}^{-3} \text{ при } 1 \text{ атм},$$

$$P = 7,54 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{24\,000}{RT}\right) \text{ молек} \cdot \text{с.м}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Для удобного сопоставления в табл. 19 приводятся значения коэффициента диффузии, растворимости и проницаемости водорода и гелия в германии при 860° С.

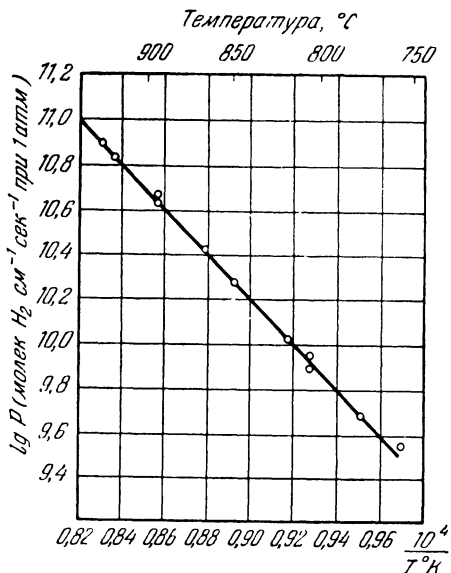


Рис. 94. Проницаемость водорода в германии при различных температурах [58].

Следует отметить, что молекулы водорода  $\text{H}_2$ , проникая в германий, диссоциируют на атомы. Этим обусловлено и повышенное значение энергии активации для проницаемости германия водородом (47 000 кал/моль) по сравнению с гелием (29 000 кал/моль).

Таблица 19

Диффузия, растворимость и проницаемость водорода и гелия в германии при 800° С

Газ	$D, \text{см}^2/\text{сек}$	$S, \text{молек} \times \times \text{см}^{-3}$ при 1 атм	$P, \text{молек} \times \times \text{см}^{-1}/\text{сек}^{-1}$ при 1 атм
H <sub>2</sub>	$> 5 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{14}$	$2,3 \cdot 10^{10}$
He	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{12}$	$2,3 \cdot 10^7$

Представляется вероятным, что диффузия водорода и гелия в германии носит междоузельный характер. Предполагается также, что водород в германии частично связан с имеющимся там кислородом. Основанием для этого служит тот факт, что не обнаруживается влияние водорода на электрические свойства германия.

Проницаемость германия для неона, аргона и азота очень незначительна. При 900° С она составляет величину порядка  $5 \cdot 10^8 \text{молек} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

В германии обычно содержится большое количество кислорода. По данным масс-спектроскопического анализа содержание кислорода в германии составляет  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{см}^3$  [59]. Примерно столько же обнаруживается в германии атомов водорода и углерода.

Наличие больших количеств кислорода в слитках германия приводит к появлению характерной полосы поглощения света в области 11,6 мк [4].

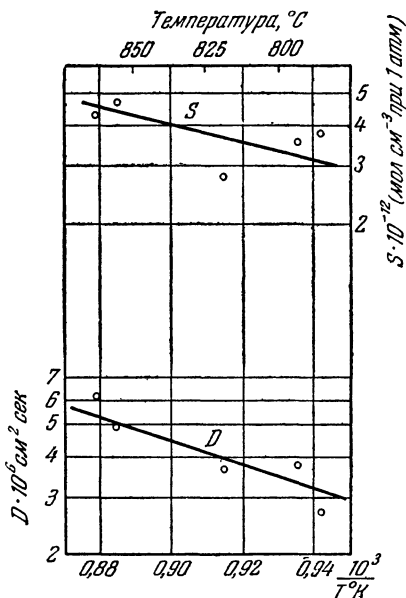


Рис. 95. Растворимость и диффузия гелия в германии [58].

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Dunlap, *Phys. Rev.* **100**, 1629 (1955).
2. J. Grawford, H. Schweinler, D. Stevens, *J. Appl. Phys.* **27**, 839 (1956).
3. H. Reiss, *J. Chem. Phys.* **25**, 4, 681 (1956).
4. W. Kaiser, P. Keck, C. Lange, *Phys. Rev.* **101**, 4, 1264 (1956).
5. G. Elliot, *Nature* **180**, 1350 (1957).
6. J. Armstrong, W. W. Tyler, H. A. Woodbury, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **2**, 5, 265 (1957).
7. C. Fuller, *Phys. Rev.* **1**, 136 (1952).
8. C. Fuller, J. Ditzenberger, *Phys. Rev.* **91**, 1, 193 (1953); **92**, 3, 816 (1953).
9. C. Fuller, J. Struthers, J. Ditzenberger, K. Wolfirt, *Phys. Rev.* **93**, 6, 1182 (1954).
10. C. Fuller, J. Struthers, *Phys. Rev.* **87**, 526 (1952).
11. А. А. Бугай, В. Е. Косенко, Е. Г. Миселюк, *ЖТФ* **27**, 8, 67 (1957).
12. Т. В. Машовец и С. М. Рывкин, *ЖТФ* **25**, 9, 1531 (1955).
13. W. Dunlap, *Phys. Rev.* **97**, 3, 614 (1955).
14. W. Dunlap, *Phys. Rev.* **94**, 6, 1531 (1954).
15. W. Dunlap, *Phys. Rev.* **85**, 5, 945 (1952).
16. J. S. Saby, W. Dunlap, *Phys. Rev.* **90**, 4, 630 (1953).
17. W. Dunlap, D. Brown, *Phys. Rev.* **86**, 3, 417 (1952).
18. H. Letow, L. M. Slifkin, W. Portnoy, *Phys. Rev.* **93**, 4, 892 (1954).
19. Б. И. Болтакс, *Вопросы металлургии и физики полупроводников*, стр. 121, АН СССР (1957).
20. А. А. Бугай, В. Е. Косенко, Е. Г. Миселюк, *ЖТФ* **27**, 1 (1957).
21. F. Maesen, J. Brenkman, *Phil. Res. Reports* **9**, 225 (1954).
22. J. Severiens, S. Fuller, *Phys. Rev.* **92**, 5, 1322 (1953).
23. П. Паулинг, *Природа химических связей*, ИЛ (1947).
24. Б. И. Болтакс, *ЖТФ* **26**, 2, 457 (1956).
25. J. Friedel, *Phil. Magazine* **46**, 514 (1955).
26. J. Langmuir, S. Dushman, *Phys. Rev.* **20**, 113 (1922).
27. J. Scaff, H. Theurer, *OSR Report*, **24**, 1408 (1945).
28. H. Theurer, J. Scaff, *J. Metals*, **191**, 1, 59 (1951).
29. C. Fuller, J. Struthers, *Phys. Rev.* **87**, 3, 526 (1952).
30. R. Logan, *Phys. Rev.* **91**, 3, 757 (1953).
31. W. P. Slichter, E. D. Kolb, *Phys. Rev.* **87**, 3, 527 (1952).
32. S. Mayburg, L. Rotondi, *Phys. Rev.* **91**, 4, 1015 (1953).
33. F. Morin, J. Maita, *Phys. Rev.* **90**, 2, 337 (1953).
34. C. Fuller, H. Theurer, W. van Roosbroeck, *Phys. Rev.* **85**, 678 (1952).
35. K. Seiler, D. Geist, K. Keller, K. Blank, *Naturwiss.* **40**, 56 (1953).
36. F. Maesen, P. Penning, Wieringen, *Phil. Res. Reports* **8**, 241 (1953).

37. R. L. Hopkins, E. N. Clarke, *Phys. Rev.* **100**, 6, 1786 (1955).
  38. В. В. Остробородова и С. Г. Калашников, *ЖТФ* **25**, 7, 1163 (1955).
  39. R. Hodgkinson, *Phil. Mag.* **46**, 375, 410 (1955).
  40. Л. А. Балабанова и М. М. Бредов, *ЖТФ* **27**, 7, 1401 (1957).
  41. Б. И. Болтакс, *Полупроводники в науке и технике* **1**, 221, АН СССР (1957).
  42. В. Г. Алексеева, Т. Н. Зобнина, И. В. Карпова, *ЖТФ* **27**, 1, 215, 1957.
  43. В. А. Жидков и В. Е. Лашкарев, *ЖТФ* **27**, 5, 877 (1957).
  44. F. van der Maesen, J. Brenkmann, *J. Electrochem. Soc.* **102**, 229 (1955).
  45. A. Tweet, C. Gallagher, *Phys. Rev.* **103**, 3, 828 (1956).
  46. C. Fuller, J. Ditzenberger, *J. Appl. Phys.* **28**, 1, 40 (1957).
  47. F. Frank, D. Turnbull, *Phys. Rev.* **104**, 3, 617 (1956).
  48. В. Е. Косенко, Е. Г. Миселюк, Л. А. Хоменко, *ФТТ* **1**, 100 (1959).
  49. C. Fuller, J. Severins, *Phys. Rev.* **96**, 1, 21 (1954).
  50. Б. И. Болтакс, В. М. Прохоров, Л. И. Новожилова, *ЖТФ* **28**, 990 (1958).
  51. Д. А. Петров, Ю. М. Шашков и др. Отчет ИМЭТ (1958).
  52. H. Letow, N. Portnoy, L. Slifkin, *Phys. Rev.* **102**, 3, 636 (1956).
  53. J. Cleland, J. Crawford, D. Holmes, *Phys. Rev.* **102**, 3, 722 (1956).
  54. M. Valenta, C. Ramasastry, *Phys. Rev.* **106**, 1, 73 (1957).
  55. M. Kikuchi, S. Lizima, *J. Phys. Soc. Japan.* **12**, 7, 824 (1957).
  56. K. B. Blodgett, *J. Appl. Phys.* **26**, 1520 (1955).
  57. R. Miller, F. Smits, *Phys. Rev.* **107**, 1, 65 (1957).
  58. A. Wieringen, N. Warmoltz, *Physika*, XXII, 849 (1956).
  59. H. Parazian, S. Wolsky, *J. Appl. Phys.* **27**, 12, 1561 (1956).
  60. Burton, Hall, Morin and Severiens, *J. Phys. Chem.* **57**, 853 (1953).
  61. В. Зайт, *Диффузия в металлах*, ИЛ (1958).
  62. H. Reiss, *J. Chem. Phys.* **21**, 1209 (1953).
  63. M. Valenta, *Semicond. Electron.* № 316, 3270 (1959).
-

## ГЛАВА VII

### ДИФФУЗИЯ В КРЕМНИИ

#### § 1. Диффузия донорных и акцепторных примесей в кремнии

В кремнии, как и в германии, электрически наиболее активными примесями являются элементы III и V групп периодической системы Менделеева. Образую твердые растворы замещения, эти элементы действуют как доноры или

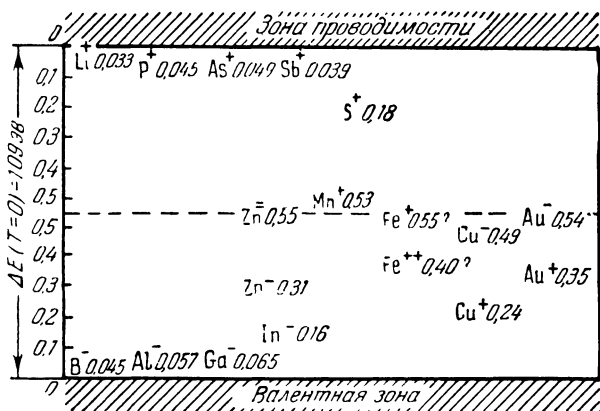


Рис. 96. Энергетические уровни примесей в кремнии.

акцепторы (рис. 96), изменяя величину и характер проводимости кремния. Диффузия этих элементов в кремнии исследовалась рядом авторов [1—9]. Оказалось, что, в отличие от германия, акцепторные элементы в кремнии диффундируют значительно быстрее донорных. Исключе-

ние здесь составляют только бор (акцептор) и фосфор (донор), скорость диффузии которых почти одинакова [2]. Ниже излагаются экспериментальные результаты, полученные при исследовании диффузии в кремнии элементов III и V групп периодической системы Менделеева.

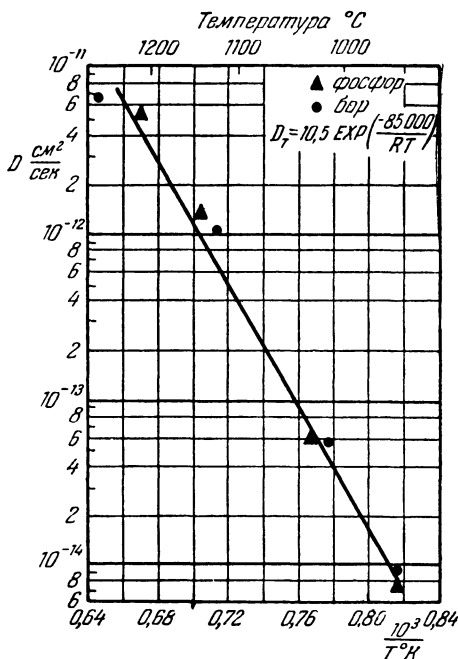


Рис. 97. Диффузия бора и фосфора в кремнии [2].

Диффузия бора и фосфора в кремнии была детально исследована Фуллером и Дитценбергером [2]. При этом диффузия бора исследовалась на электронных образцах (кремний, легированный мышьяком), а диффузия фосфора на дырочных образцах (кремний, легированный галием). Диффузионный отжиг образцов проводился при различных температурах между 950 и 1275° С в откачанных и отпаянных кварцевых ампулах, в которые вместе с образцами помещались небольшие навески (~1 мг) окиси бора или окиси фосфора (пентоксид).



Для определения коэффициентов диффузии использовался метод, основанный на измерении электропроводности последовательно снятых слоев (см. гл. V).

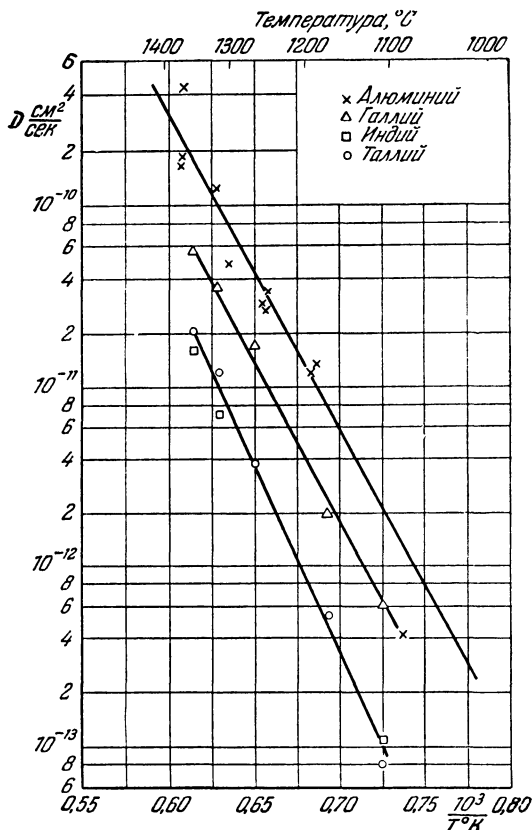


Рис. 98. Диффузия примесей в кремнии [2].

Полученные в работе [2] значения коэффициентов диффузии бора В и фосфора Р в кремнии при различных температурах представлены на графике рис. 97. В пределах погрешностей измерений изменение коэффициентов диффузии с температурой описывается уравнением

$$D_{\text{P, B} \rightarrow \text{Si}} = 10,5 \exp\left(\frac{-85000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Диффузия других элементов III и V групп в Si исследовалась методом измерения глубины залегания  $p-n$ -перехода в двух образцах с первоначальным удельным сопро-

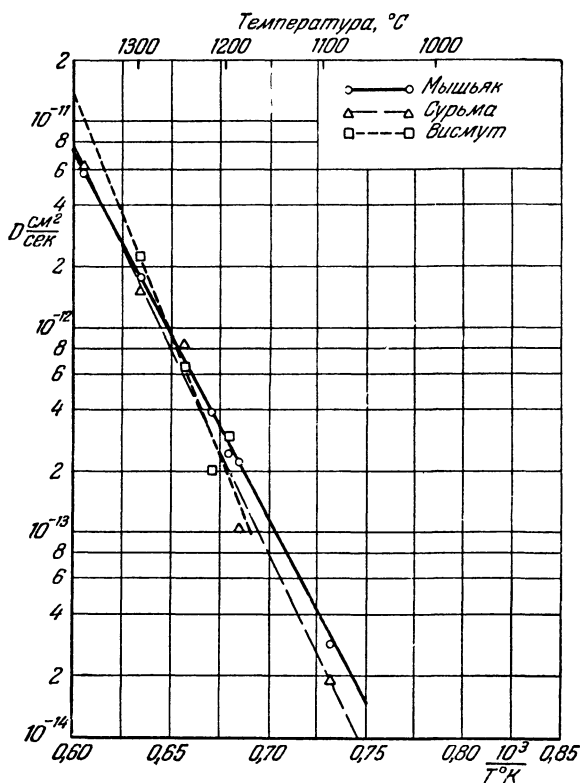


Рис. 99. Диффузия примесей в кремнии.

тивлением  $q_1$  и  $q_2$  соответственно (см. гл. V). Для определения глубины залегания  $p-n$ -перехода образцы после диффузионного отжига сошлифовывались под небольшим углом  $\sim 5^\circ$  (см. рис. 54), а затем сошлифованная поверхность смачивалась концентрированной HF, содержащей следы  $\text{HNO}_3$ . При таком смачивании  $p$ -область приобретала темный оттенок, в то время как  $n$ -область оставалась светлой.

Граница  $p-n$ -перехода определялась под микроскопом с микрометрическим отсчетом.

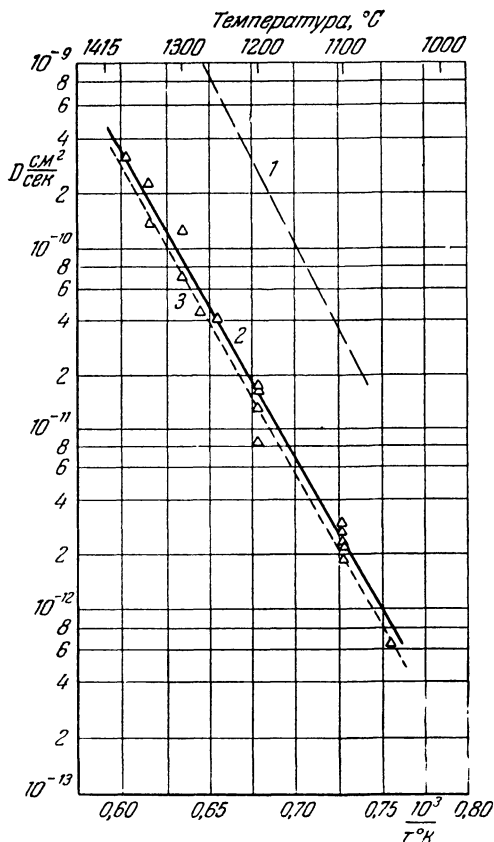


Рис. 100. Диффузия алюминия в кремнии [3].  
1 — Голдстейн [7]; 2 — данные работы [3];  
3 — Фуллер и др. [4].

На рис. 98, 99, 100 и 101 представлены графики зависимости коэффициентов диффузии от температуры для Al, Ga, In, Tl и As, Sb, Bi соответственно. В соответствии с этими графиками коэффициенты диффузии выражаются

следующими уравнениями:

$$D_{Al \rightarrow Si} = 8,0 \exp\left(-\frac{80\,000}{RT}\right),$$

$$D_{Ga \rightarrow Si} = 3,6 \exp\left(\frac{81\,000}{RT}\right),$$

$$D_{In, Tl \rightarrow Si} = 16,5 \exp\left(\frac{90\,000}{RT}\right),$$

$$D_{As \rightarrow Si} = 0,32 \exp\left(\frac{82\,000}{RT}\right),$$

$$D_{Sb \rightarrow Si} = 5,6 \exp\left(\frac{91\,000}{RT}\right),$$

$$D_{Bi \rightarrow Si} = 1036 \exp\left(\frac{107\,000}{RT}\right).$$

Эти данные показывают, что наименьшую энергию активации при диффузии в кремнии имеет алюминий.

Диффузия алюминия в кремнии была также исследована Миллером и Севеджем [3]. Для диффузионного отжига образец кремния и алюминий помещались в кремниевом контейнере, изготовленном из 20-омного кремния. В свою очередь этот контейнер помещался в танталовую трубку, которая вводилась в кварцевую трубу. Все эти предосторожности предпринимались для того, чтобы предохранить исследуемые образцы от реакции с кварцем.

При отжиге через кварцевую трубу пропускался очищенный аргон или гелий со скоростью 2,5 л/мин. При этом удалось установить, что при высоких температурах тантал действует как геттер для ряда примесей в аргоне и гелии таким образом, что

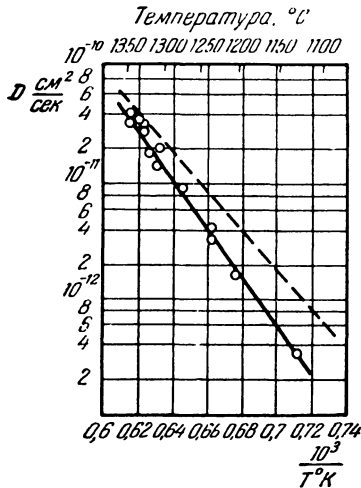


Рис. 101. Диффузия галлия в кремнии [9].  
 — данные работы [9];  
 ---- Фуллер и Дитценбергер [2].

после отжига кремниевые образцы полностью сохраняли первоначальный блеск полированной поверхности. Исследование выполнялось на кристаллах электронного кремния, допированного мышьяком.

Для измерения коэффициентов диффузии здесь был использован емкостной метод. Измеряя зависимость емкости электронно-дырочного перехода от величины обратного напряжения смещения, можно определить градиент концентрации диффундирующей примеси в электронно-дырочном переходе (см. § 8 гл. V). Поскольку концентрация мышьяка остается практически постоянной во всем объеме (скорость диффузии мышьяка значительно меньше скорости диффузии алюминия), то определяемыми измерениями градиент концентрации  $a$  (см. рис. 59), можно полностью приписать диффузии алюминия. Этот градиент концентрации  $a$  связан с коэффициентом диффузии  $D$  зависимостью

$$a = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_{x=x_0} = N_0 (\pi Dt)^{-1/2} \exp(-\eta_0^2) *), \quad (\text{VII},1)$$

$x_0$  — глубина залегания  $p-n$ -перехода, а

$$\eta_0 \equiv x_0 (4Dt)^{-1/2}. \quad (\text{VII},2)$$

Из (VII,1) и (VII,2) получаем

$$\eta_0^{-1} (\exp \eta_0^2) \operatorname{erfc} \eta_0 = \frac{x^2 l}{9\delta \pi^{3/2}} \cdot \frac{N_d x A^3}{x_0} \equiv \beta, \quad (\text{VII},3)$$

где  $N_d$  — концентрация донорных атомов. Поскольку  $N_d$ ,  $x$ ,  $A$  и  $x_0$  измеряются на опыте, то из приведенных выше уравнений можно определить  $\beta$ ,  $\eta_0$ ,  $D$  и  $N_0$ . Полученные в [3] значения коэффициентов диффузии алюминия в кремнии при различных температурах в образцах приведены на графике (рис. 100). Там же для сопоставления приводятся данные других исследований.

---

\*) Поскольку диффузия алюминия в кремний идет из газовой фазы, то распределение концентрации описывается уравнением

$$N(x,t) = N_0 \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right].$$

В соответствии с данными [3] зависимость коэффициента диффузии алюминия в кремнии от температуры может быть выражена уравнением

$$D_{Al \rightarrow Si} = (4,8 \pm 1,9) \exp\left(-77,4 \pm \frac{1,1 \text{ ккал}}{RT}\right).$$

В табл. 20 сопоставляются данные для диффузионных параметров, полученных в работе Миллера и Севеджа [3], с данными других работ.

Таблица 20

	$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек	$Q$ , ккал/моль
В работе [3] . .	$4,8 \pm 1,9$	$77,4 \pm 1,1$
В работе [2] . .	7,95	$80,0 \pm 5,0$
В работе [7] . .	$2,8 \cdot 10^3$	87,6

Д. А. Петров с сотрудниками [12] исследовали диффузию сурьмы в кремнии, легированном алюминием

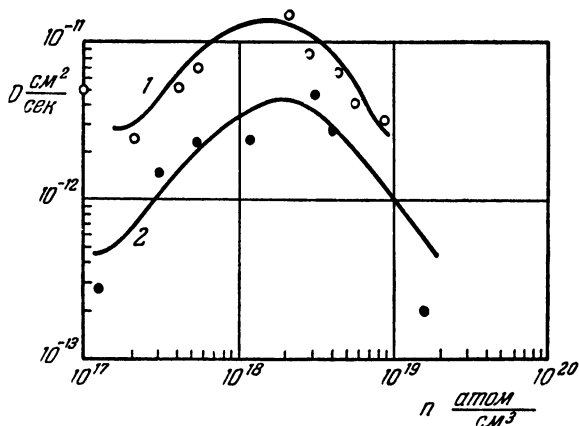


Рис. 102. Изотермы диффузии сурьмы в кремнии в зависимости от концентрации алюминия [12].

1 —  $t=1300^\circ\text{C}$ , 2 —  $t=1215^\circ\text{C}$ .

(рис. 102). Монокристаллы кремния, легированные алюминием в интервале концентраций  $10^{17}$ — $10^{19}$  см<sup>3</sup>, получа-

лись вертикальной бестигельной зонной плавкой в вакууме. Диффузия изучалась при температурах 1200—1300° С методом *p-n*-перехода.

Из экспериментальных данных получены следующие значения энергии активации в зависимости от содержания алюминия в слитках кремния:

$$\begin{aligned} Q &= 90\,000 \text{ кал/моль} && \text{при } N_{\text{Al}} = 2 \cdot 10^{17} \text{ атом/см}^3 \\ Q &= 33\,000 && \text{» } && \text{» } && N_{\text{Al}} = 2 \cdot 10^{18} && \text{»} \\ Q &= 55\,000 && \text{» } && \text{» } && N_{\text{Al}} = 10^{19} && \text{»} \end{aligned}$$

Миллеа [27] исследовал диффузию фосфора, сурьмы, олова и индия в чистом кремнии (концентрация примесей меньше  $10^{15}$  атом/см<sup>3</sup>) и высоколегированном кремнии *n*-типа (концентрация примесей  $\sim 5 \cdot 10^{19}$  атом/см<sup>3</sup>) и *p*-типа (концентрация примесей  $\sim 2 \cdot 10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>). Оказалось, что коэффициенты диффузии фосфора и сурьмы в кремнии *n*-типа в 2 раза больше, чем в чистом кремнии, а в кремнии *p*-типа они в 2 раза меньше, чем в чистом кремнии. Коэффициент диффузии олова в кремнии *n*-типа оказался на 50% больше его значения в чистом кремнии. В то же время в кремнии *p*-типа он оказался таким же, как в чистом кремнии.

Для коэффициента диффузии индия в кремнии наблюдались обратные соотношения: он оказался в 6 раз больше в кремнии *p*-типа и на 50% меньше в кремнии *n*-типа по сравнению с чистым кремнием.

Приведенные здесь результаты подтверждают общую закономерность, согласно которой наличие в полупроводниках двух одноименных по заряду примесных ионов приводит к увеличению, а разноименных — к уменьшению их скорости диффузии.

## § 2. Диффузия меди в кремнии

В кремнии, как и в германии, меди присуща аномально большая скорость диффузии. Так, по полученным нами данным [13] в интервале температур между 800 и 1100° С коэффициент диффузии меди изменяется от  $4 \cdot 10^{-7}$

до  $4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек и может быть выражен уравнением

$$D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Si}} = 4 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{23\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Коэффициент диффузии меди в кремнии в 15–20 раз меньше, чем в германии (при сравнимых температурах). Такое различие вполне оправдано более сильной связью и соответственно более высокой температурой плавления кремния.

Диффузия меди в кремнии (рис. 103) может быть ускорена или замедлена наложением постоянного электрического поля. Измерения переноса Cu в Si, выполненные Галлахером

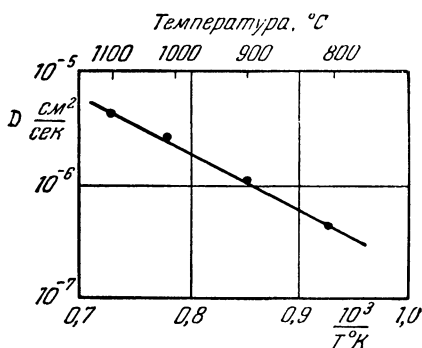


Рис. 103. Диффузия меди в кремнии.

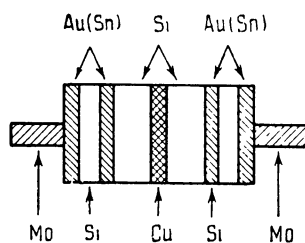


Рис. 104. Расположение образцов в опытах Галлахера [14] при исследовании диффузии меди в кремнии.

ром [14], показали, что в области  $\sim 1100^\circ\text{C}$  медь перемещается в виде положительных ионов  $\text{Cu}^+$ . Экспериментальное устройство, использованное Галлахером, схематически изображено на рис. 104. Источник радиоактивной меди  $\text{Cu-64}$  помещался между двумя образцами кремния, зажатыми между молибденовыми электродами. Противоположные торцы образцов покрывались для связывания меди золотом или оловом. Дополнительные приэлектродные образцы Si были введены для того, чтобы исключить неоднородность температуры и электрического поля в исследуемых образцах.

Для определения характера влияния электрического поля на диффузию и вычисления коэффициента диффузии



определялись количества атомов меди  $Q$ , собранных на единицу поверхности приемника отдельно на аноде и катоде. Отношение этих величин, как указывалось в гл. IV, § 6к), может быть выражено формулой

$$\frac{Q_+}{Q_-} = e^{(v/D)l}.$$

Отсюда нетрудно вычислить значение  $v/D$  и, пользуясь соотношением Эйнштейна, определить заряд диффундирующих частиц. Полученные Галлахером результаты приводятся в табл. 21.

Таблица 21

$t, ^\circ\text{C}$	$E, \text{ в/см}$	$Q_- \cdot 10^{-14},$ $\text{см}^{-2}$	$Q_+ \cdot 10^{-14},$ $\text{см}^{-2}$	$q/q_0$ *)
1000	1,96	1100	15	0,83
1060	1,43	180	5,2	1,15
1080	1,49	290	2,9	0,94
1125	1,44	310	7,6	1,23
1135	0,99	150	3,0	1,22
1200	1,46	150	7,3	1,03

\*)  $q/q_0$  — отношение заряда иона к заряду электрона.

Как видно из этой таблицы, количество меди, перемещающейся в направлении катода  $Q_+$ , почти на два порядка превышает то количество, которое перемещается в направлении анода  $Q_-$ . Это говорит о том, что в кремнии медь находится в виде положительных ионов. Заряд этих ионов, как это видно из последней колонки табл. 21, равен единице (в пределах погрешности эксперимента).

По оценке Галлахера [14] из общего количества меди, растворенной в кремнии при  $1100^\circ\text{C}$ , около 35% перемещается по междоузлиям в виде положительных ионов. Подвижность этих ионов равна  $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  (при  $1120^\circ\text{C}$ ), что соответствует коэффициенту диффузии  $D = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Полученное значение коэффициента диффузии удовлетворительно согласуется с данными наших опытов.

### § 3. Диффузия и подвижность ионов лития в кремнии

Поведение лития в кремнии аналогично поведению его в германии. Образую твердый раствор внедрения, он действует как донорный элемент с аномально большой скоростью диффузии. Впервые диффузия лития в кремнии была исследована Фуллером и Дитценбергером [15] методом  $p-n$ -перехода. Полученные ими результаты (рис. 105) показали, что коэффициент диффузии изменяется с температурой по формуле

$$D_{Li \rightarrow Si} = 94 \times 10^{-4} \times \exp\left(-\frac{18100}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

По сравнению с германием скорость диффузии лития в кремнии в области низких температур (400—500° С) почти на порядок ниже ( $10^{-6}$  и  $10^{-7}$   $\text{см}^2/\text{сек}$  для Ge и Si соответственно). Однако с повышением температуры это различие убывает, и при  $\sim 900^\circ \text{C}$  скорость диффузии лития в германии и кремнии уже одного и того же порядка ( $\sim 10^{-5}$   $\text{см}^2/\text{сек}$ ).

Фуллер и Северинс [16—17] детально исследовали подвижность ионов лития в кремнии с помощью методики, описанной в § 8 гл. VI. Было показано, что в температурной области 360—860° С литий перемещается в кремнии в виде однократно заряженных положительных ионов. Ниже, в табл. 22а, приводятся полученные в [17] значения подвижности и коэффициентов диффузии лития в кремнии при различных температурах. Приведенные в этой таблице значения подвижности получены

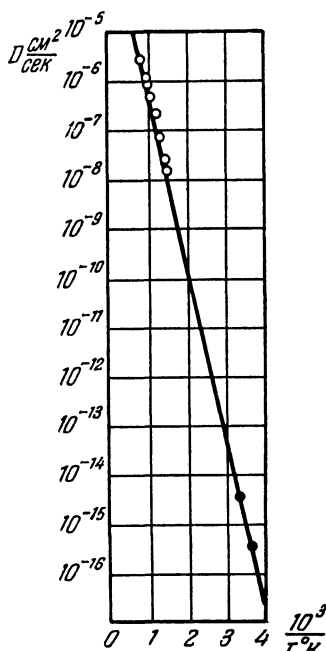


Рис. 105. Диффузия лития в кремнии [15].

○ — метод дрейфа ионов (Фуллер, Северинс); ● — релаксация ионного спаривания.

непосредственными измерениями, а соответствующие значения коэффициентов диффузии вычислены, исходя из соотношения Эйнштейна.

Таблица 22а

$t, ^\circ\text{C}$	Время прогрева, сек	$E, \text{ в/см}$	$u \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{в.сек}$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$
360	4500	12,0	0,258	0,147
390	4200	13,0	0,452	0,258
422	3600	11,3	0,675	0,405
460	4200	8,15	1,11	0,70
494	3600	7,55	1,64	1,08
527	3000	5,95	2,61	1,80
564	2040	6,23	4,36	3,15
620	1500	5,20	6,60	5,10
670	1200	4,21	11,0	8,95
707	660	4,75	14,0	11,8
780	360	3,68	23,0	20,9
877	300	3,40	36,0	27,3

Температурная зависимость коэффициента диффузии лития в кремнии в соответствии с данными табл. 22 а может быть описана уравнением

$$D_{\text{Li} \rightarrow \text{Si}} = 23 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{15200}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

что находится в хорошем согласии с предыдущими данными.

#### § 4. Быстродиффундирующие акцепторы в кремнии

В кремнии, как и в германии, большая скорость диффузии присуща кроме лития и меди также серебру, золоту, цинку и железу, которые по электрическим свойствам в кремнии являются акцепторами. Можно ожидать, что другие элементы группы железа также будут иметь большие коэффициенты диффузии. Ниже приводится краткая сводка имеющихся в настоящее время экспериментальных данных.

Диффузия серебра в кремнии была исследована нами совместно с Сюэ Ши-инем [28] на монокристаллических слитках  $p$ -типа с удельным сопротивлением  $\sim 80 \text{ ом}\cdot\text{см}$ .

Исследование проводилось с помощью радиоактивного изотопа Ag-110 по стандартной методике последовательного снятия слоев. Диффузионный отжиг образцов проводился в кварцевых ампулах, заполненных гелием. Серебро наносилось на шлифованную поверхность образцов из раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Результаты этих исследований показали, что серебро обладает очень большой скоростью диффузии в кремнии.

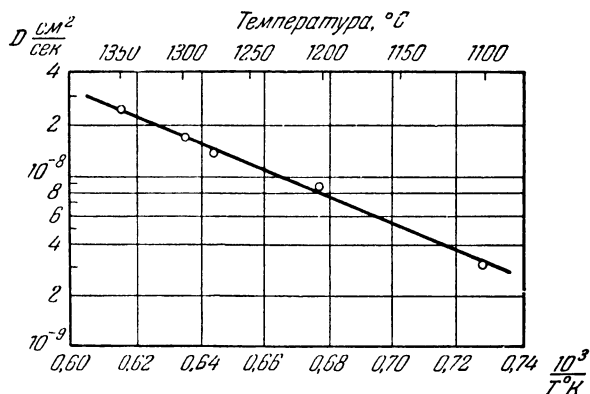


Рис. 106. Диффузия серебра в кремнии.  
( $\Delta E = 1,60$  эв,  $D_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  см²/сек.)

В интервале температур 1100—1350° С коэффициент диффузии изменяется в пределах от  $3 \cdot 10^{-9}$  см²/сек до  $2 \cdot 4 \cdot 10^{-8}$  см²/сек. Температурная зависимость коэффициента диффузии (рис. 106) носит экспоненциальный характер и может быть выражена следующей формулой:

$$D_{\text{Ag} \rightarrow \text{Si}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{36\,800}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Диффузия золота в кремнии была исследована Стразерсом [18], а также нами совместно с Г. С. Куликовым и Р. Ш. Малковичем [29]. Полученные Стразерсом [18] результаты (рис. 107) показали, что температурная зависимость коэффициента диффузии золота в кремнии может быть выражена следующим уравнением:

$$D_{\text{Au} \rightarrow \text{Si}} = 0,0011 \exp\left(-\frac{25\,800}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Полученные нами данные показывают, что скорость диффузии золота в кремнии является, по-видимому, структурно-чувствительной характеристикой аналогично тому, как это имеет место для скорости диффузии меди в германии (см. гл. VI).

Стразерсом [18] была также исследована диффузия железа в кремнии. Опыты проводились в температурном

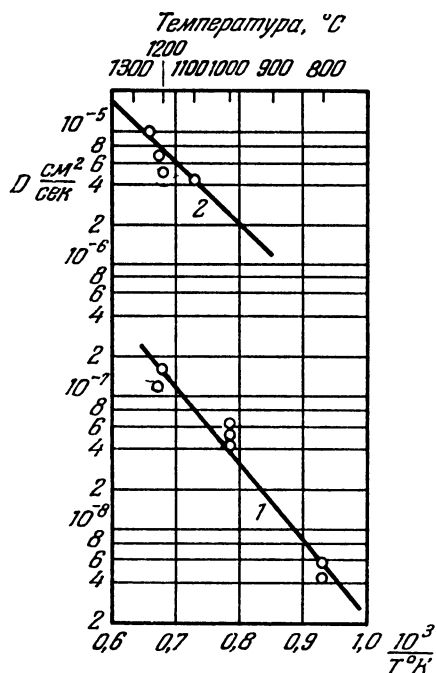


Рис. 107. Диффузия золота 1 и железа 2 в кремнии [18].

интервале 1100—1250° С на монокристаллических слитках с помощью радиоактивного изотопа Fe-59. Полученные результаты (см. рис. 107) показали, что температурная зависимость коэффициента диффузии может быть выражена уравнением

$$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Si}} = 0,0062 \exp\left(-\frac{20\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Заслуживает внимания тот факт, что золото и железо значительно быстрее диффундируют в кремнии, чем в германии. Это особенно относится к золоту, для которого энергия активации при диффузии в кремнии в два с лишним раза меньше, чем при диффузии в германии (25 800 кал/моль и 57 000 кал/моль). При 925° С (что всего на 33° ниже температуры плавления германия) коэффициент диффузии золота в германии равен  $9 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек, в то время как в кремнии при этой температуре (которая на 500° С ниже температуры плавления кремния) коэффициент диффузии золота равен  $2 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/сек.

В отличие от германия, быстро диффундирующей акцепторной примесью в кремнии является также цинк. Наиболее детально диффузия цинка в кремнии была исследована Фуллером и Морином [4]. В их опытах кремниевые образцы, изготовленные в виде тонких пластинок площадью  $1,0 \cdot 0,4$  см<sup>2</sup> и толщиной  $\sim 0,06$  см, прогревались в парах цинка при температурах от 900 до 1360° С. Количество цинка выбиралось таким, чтобы при температуре диффузии давление паров цинка было в пределах 0,5—1,5 атм. В некоторых опытах давление паров цинка варьировалось созданием температурного градиента в трубе, где располагались кремний и навеска цинка (рис. 108). Однако при этом не удалось установить различия в результатах даже в том случае, когда давление изменялось от 7 до 760 мм Hg.

Значение  $D$  вычислялось по формуле (V,70)

$$D = \frac{(fd)^2}{5,1t}.$$

При этом для расчета использовались значения подвижности, соответствующие среднему сопротивлению образца. Для того чтобы обеспечить полную ионизацию цинка, были использованы образцы кремния  $n$ -типа, легирован-

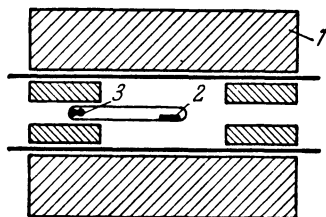


Рис. 108. Иллюстрация к опыту по исследованию диффузии цинка в кремнии [4]. 1 — печь с температурным градиентом, 2 — образец кремния; 3 — навеска цинка.

ного мышьяком, в количестве, достаточном, чтобы после насыщения цинком образец сохранял проводимость *n*-типа.

Все значения коэффициентов диффузии цинка в кремнии, полученные в работе [4], лежат в пределах  $10^{-6}$  и  $10^{-7}$  *см<sup>2</sup>/сек.* Такие же значения были получены и при исследовании испарения цинка из кремния. Следует также отметить большой разброс данных для коэффициентов диффузии в различных образцах, прогретавшихся при одной и той же температуре. Аналогичное явление, как уже указывалось в § 5 гл. VI, имеет место при диффузии меди в германии и, как это установлено, находится в прямой связи с плотностью дислокаций в образцах. Не исключено, что и здесь разброс данных связан с дислокациями. Однако прямых экспериментальных подтверждений этому пока не существует.

Большие значения коэффициентов диффузии золота, цинка и железа дают основание полагать, что в исследованном температурном интервале диффузия этих элементов носит междоузельный характер. Поскольку при этих температурах атомы указанных элементов находятся в междоузлиях в ионизованном состоянии, то они должны бы проявлять себя как доноры. Например, в случае диффузии цинка должно появиться два ионизованных донорных уровня (из-за двухвалентных электронов). Однако поскольку экспериментально обнаружено, что при низких температурах (и комнатных) цинк образует в кремнии два акцепторных уровня, то это может произойти лишь вследствие перехода атомов цинка из междоузлий в узлы.

Для выяснения механизма диффузии рассмотренных здесь мультизарядных акцепторов представляло бы интерес исследование их диффузии при умеренных температурах в образцах кремния, легированных примесными элементами III и V групп. Взаимодействие между последними и мультизарядными акцепторами должно приводить к образованию комплексов и изменению скорости диффузии, растворимости, а также характера рассеяния носителей тока в этих образцах. Такие исследования были в последнее время частично выполнены для растворимости примесей в кремнии. Полученные результаты будут рассмотрены в главе XI.

### § 5. Влияние постоянного электрического поля на диффузию золота и серебра в кремнии

Перемещением быстродиффундирующих примесей в полупроводниках можно управлять с помощью постоянного электрического поля. Для этого необходимо знать характер ионизации этих примесей при различных температурах. С этой целью нами совместно с Г. С. Куликовым, Р. Ш. Малковичем и Сюз Ши-инем [28, 29] исследовалось влияние постоянного электрического поля на диффузию золота и серебра в кремнии. Опыты проводились при высоких температурах: для золота в интервале 1075—1350°С, а для серебра в интервале 1280—1350°С. Методика опытов сводилась к следующему.

Два плоскопараллельных образца кремния размером 2×5×5 мм каждый, вырезанных из одного и того же слитка кремния, в специальной рамке прижимались друг к другу пришлифованными торцами, на которые предварительно наносился тонкий слой золота или серебра, меченного радиоактивным изотопом. Рамка помещалась в стеклянную колбу, которая после откачки заполнялась гелием. Снаружи колба охлаждалась проточной водой (рис. 109). Между токоподводящими электродами рамки и исследуемыми образцами помещались тонкие прокладки из танталовой ленты, служившие связующими электродами. В ряде опытов между электродами и исследуемыми образцами помещались также тонкие кремниевые пластинки, служившие для выравнивания температуры. Нагрев образцов производился тем же

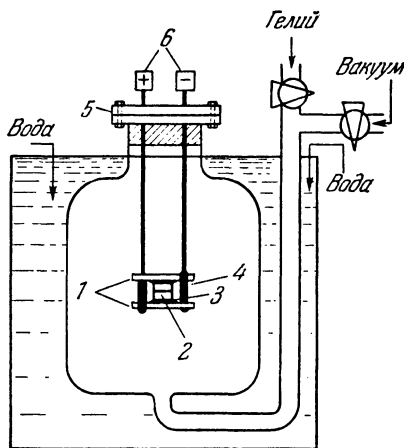


Рис. 109. Установка для исследования электролитического переноса примесей в полупроводниках.

1 — электроды из нержавеющей стали;  
2 — образцы; 3 — танталовые прокладки;  
4 — изолирующие втулки; 5 — медный цоколь; 6 — тоководы.



постоянным током, который пропусклся через образцы для создания электрического поля. Температура образцов измерялась оптическим пирометром с учетом поправки на поглощение излучения стеклом колбы и охлаждающей водой. Напряженность электрического поля рассчитывалась по величине тока, пропускаемого через образец, и по удельному сопротивлению образца.

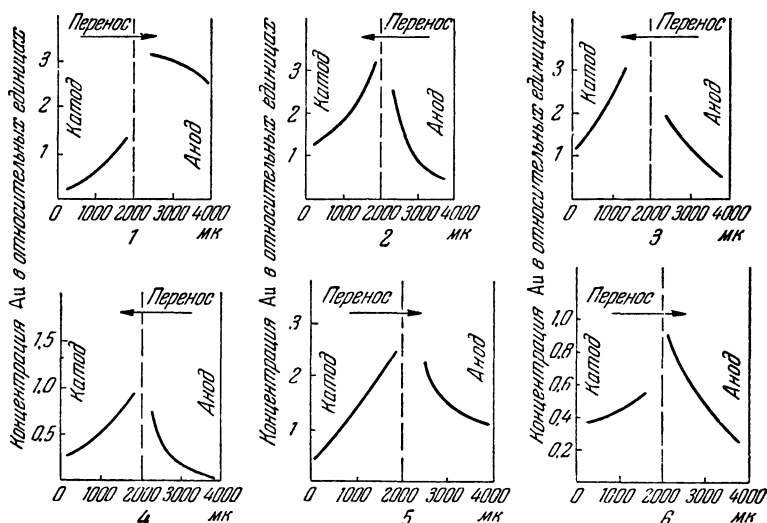


Рис. 110. Электролитический перенос золота в кремнии.

1 —  $T = (1350 \pm 20)^\circ \text{C}$ ,  $t = 2,72$  часа; 2 —  $T = (1075 \pm 20)^\circ \text{C}$ ,  $t = 16,37$  часа;  
3 —  $T = (1125 \pm 20)^\circ \text{C}$ ,  $t = 16$  час; 4 —  $T = (1150 \pm 20)^\circ \text{C}$ ,  $t = 12$  час.;  
5 —  $T = (1320 \pm 20)^\circ \text{C}$ ,  $t = 2,66$  часа; 6 —  $T = (1300 \pm 20)^\circ \text{C}$ ;  $t = 5,42$  часа.

После диффузионного отжига в электрическом поле проводились измерения активности танталовых прокладок и распределения концентрации исследуемого элемента по толщине образца.

Результаты наших исследований показали (табл. 226 и рис. 110), что в области температур выше  $1200^\circ \text{C}$  золото перемещается в кремнии к аноду, а ниже  $1200^\circ \text{C}$  — к катоду.

Серебро в интервале температур  $1280\text{--}1350^\circ \text{C}$  перемещается в направлении катода (рис. 111). Действительно, следует ожидать, что при высоких температурах золото

и серебро будут перемещаться по междоузлиям кристаллической решетки кремния в виде положительных ионов.

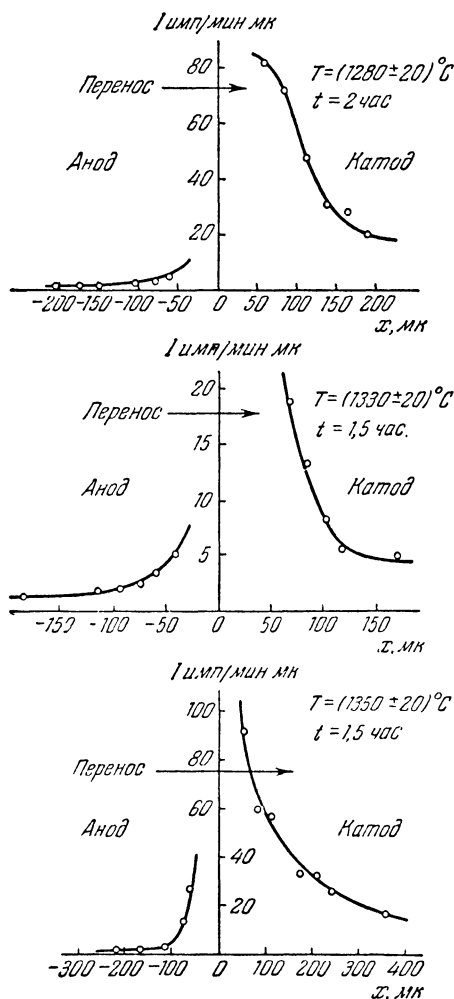


Рис. 111. Электролитический перенос серебра в кремнии.

Удивительно то, что золото выше  $1200^\circ$  С перемещается к аноду. Трудно предполагать, что в таком небольшом

Т а б л и ц а 226

Температура отжига, °С	Время отжига, час.	Направление переноса	Температура отжига, °С	Время отжига, час.	Направление переноса
1075	16,37	к катоду	1250	7,0	к аноду
1125	16,0	к катоду	1300	5,42	к аноду
1150	12,0	к катоду	1320	2,66	к аноду
1250	22,0	к аноду	1350	2,72	к аноду

интервале температур золото меняет свой заряд с положительного на отрицательный. Мы склонны думать, что это скорее связано с увлечением ионов электронами, теория которого в последнее время развивается В. Фиксом [30].

Продолжающиеся в настоящее время исследования влияния электрического поля на диффузию примесей в германии и кремнии должны дать более однозначный ответ на эти вопросы.

### § 6. О некотором различии в механизме диффузии примесей в германии и кремнии

Поскольку кремний и германий являются полупроводниковыми элементами с одинаковой структурой и очень сходными физико-химическими свойствами, то, казалось бы, должна существовать полная аналогия между диффузией примесей в германии и кремнии. Между тем этого здесь не наблюдается. Так, например, в то время как в германии элементы V группы (доноры) диффундируют почти на два порядка быстрее, нежели элементы III группы (акцепторы), в кремнии наблюдается обратное соотношение: элементы V группы (доноры) диффундируют на один-полтора порядка медленнее элементов III группы (акцепторов). Некоторые примесные элементы (например, золото и цинк) диффундируют в кремнии быстрее, нежели в германии, в то время как прочность связи («теплота разрыхления» и температура плавления) в кремнии значительно выше, чем в германии. Такое несоответствие между ско-

ростью диффузии различных элементов в германии и кремнии, как недавно указал Р. Свэлин [19], связано с некоторым различием в состоянии вакансий в германии и кремнии, лимитирующих диффузионные процессы.

Вакансии кристаллической решетки в кремнии и германии являются акцепторами. Однако в то время, как в германии акцепторный уровень вакансии располагается в нижней половине запрещенной зоны на  $0,26 \text{ эв}$  от валентной зоны, в кремнии он находится в верхней половине запрещенной зоны на расстоянии  $0,16 \text{ эв}$  от дна зоны проводимости [20]. Поэтому при сравнимых температурах в германии будет больше заряженных вакансий, чем в кремнии. Это и накладывает свои особенности на механизм диффузии в германии и кремнии, который для указанных выше элементов III и V групп сводится к последовательному перемещению их по вакансиям. В германии при этом имеет место кулоновское взаимодействие между заряженными примесями и заряженными вакансиями, причем положительные примесные ионы притягиваются к отрицательно заряженным вакансиям, что облегчает их перемещение, а отрицательные примесные ионы отталкиваются. Последнее затрудняет возможность перемещения этих ионов по кристаллу. В кремнии большинство вакансий находится в нейтральном состоянии, и кулоновское взаимодействие между ними и примесными ионами отсутствует.

Для количественной оценки отношения коэффициентов диффузии донорных и акцепторных элементов в германии и кремнии соответственно воспользуемся формулами, выведенными в § 2 гл. V.

В табл. 23 приводятся ионные радиусы акцепторных и донорных элементов III и V групп, а также вычисленные по формуле (1,25) для германия и кремния значения  $\Delta H_s$  — уменьшение энергии образования вакансии вблизи примеси (см. § 7) гл. 1). Для ионных радиусов германия и кремния принимались значения  $1,22 \text{ \AA}$  и  $1,17 \text{ \AA}$  соответственно.

Энергия кулоновского взаимодействия между заряженными вакансиями и ионами в соответствии с формулой (III,28) для германия равна  $\pm 0,36 \text{ эв}$  ( $\kappa = 16$ ), а для кремния  $\pm 0,46 \text{ эв}$  ( $\kappa = 12$ ). Значения  $\mu - E_v$  равны для германия и кремния  $\sim 0,05 \text{ эв}$  и  $-0,29 \text{ эв}$  соответственно [19].

Таблица 23

Ион	Ионный радиус $r$ , Å	$-\Delta H_s$ , ккал/моль Ge	$-\Delta H_s$ , ккал/моль Si
B <sup>-</sup>	0,75	6,0	5,7
Al <sup>-</sup>	1,74	7,5	10,3
Ga <sup>-</sup>	1,58	3,0	4,2
In <sup>-</sup>	1,65	3,8	5,3
Te <sup>-</sup>	1,64	3,5	5,0
P <sup>+</sup>	0,77	4,0	3,8
As <sup>+</sup>	0,96	1,5	1,1
Sb <sup>+</sup>	1,19	0	0
Bi <sup>+</sup>	1,32	0,1	0,2

Воспользовавшись формулами (III, 27), (III, 30) и подставив значения  $\Delta H_s$ ,  $\Delta H_c$  и  $\mu - E_v$ , нетрудно вычислить отношение  $D_i/D_{сд}$  для случая диффузии различных элементов в германии и кремнии при заданной температуре (для германия при 800° С, а для кремния при 1200° С). Полученные результаты приводятся в табл. 24 и 25. Там же приводятся и экспериментальные значения этих величин.

Таблица 24

Теоретические и экспериментальные значения  $D_i/D_{сд}$  для германия при 800° С

Примесь	$D_i/D_{сд}$ вычисл	$D_i/D_{сд}$ эксп	
<i>p</i> -тип {	Al	5	0,2
	Ga	4	1
	In	6	2
	B	15	3
<i>n</i> -тип {	P	580	45
	Si	90	130
	Sb	90	130
	As	180	230

Поскольку экспериментальных данных для коэффициента самодиффузии кремния нет, то здесь приводятся

Таблица 25  
Теоретические и экспериментальные  
значения  $D_i/D_{\text{сд}}$   
для кремния при 1200° С

Примесь	$D_i/D_{\text{сд}}$ вычисл	$D_i/D_{\text{сд}}$ эксп
n-тип	Bi	1
	Sb	1
	As	1,5
	In	1,2
p-тип	Te	1,2
	B	1,8
	P	4,0
	Ga	0,8
	Al	9

лишь приближенная оценочная величина. При этом для  $D_0$  принято значение 10, а для  $Q$  (энергии активации) — 97,0 ккал/моль. При вычислениях  $D_i/D_{\text{сд}}$  для германия учтено также кулоновское взаимодействие между примесными ионами и вакансиями, поскольку вследствие того, что  $\mu - E_p > 0$ , значительная часть этих вакансий заряжена. В случае кремния кулоновским взаимодействием между ионами и вакансиями пренебрегалось [так как  $\mu - E_p < 0$ ].

Резюмируя изложенное выше, можно теперь ответить на вопрос, почему в кремнии акцепторные примеси диффундируют быстрее донорных, в то время как в германии наблюдается обратное соотношение. Значительно большее различие в ионных радиусах акцепторов и основного вещества, нежели доноров и основного вещества (кремния и германия), должно привести к большей скорости диффузии акцепторов по сравнению с донорами. Это и наблюдается в кремнии, где эффект не маскируется эффектом кулоновского взаимодействия между ионами и заряженными вакансиями. В германии же кулоновское взаимодействие между примесными ионами и заряженными вакансиями приводит к увеличению скорости диффузии, причем большему для доноров ( $\Delta H_c < 0$ ), нежели для акцепторов ( $\Delta H_c > 0$ ).

При этом эффект кулоновского взаимодействия здесь преобладает над эффектом, вносимым различием ионных радиусов. Это и приводит к большей скорости диффузии в германии доноров по сравнению с акцепторами.

### § 7. Проникновение, растворение и диффузия газов в кремнии

Проникновение, растворимость и диффузия водорода и гелия в кремнии была исследована А. Верингеном и Н. Вармольцем [22] при помощи масс-спектроскопического анализа на установке и по методике, описанной нами в § 13 гл. IV.

В соответствии с полученными ими данными (см. табл. 26, а также рис. 112) изменения коэффициента диффузии

Таблица 26

Коэффициент диффузии  $D$ , растворимость  $S$  и проницаемость  $P$  водорода в кремнии при различных температурах и давлении газа в одну атмосферу

$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{сек}$	$S \cdot 10^{-16}, \text{молек}/\text{см}^{-3}$ при 1 атм	$P \cdot 10^{-10}, \text{молек}/\text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 1 атм
1092	1,70	3,4	5,7
1115	1,80	4,1	7,4
1127	1,80	4,7	8,4
1132	1,76	5,4	9,4
1195	2,23	9,8	21,9
1199	2,30	10,0	23,0
1200	2,17	11,2	24,3

и растворимости с температурой описываются уравнениями:

$$D = 9,4 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{11\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$S = 2,4 \cdot 10^{21} \exp\left(-\frac{43\,000}{RT}\right) \text{ молек. см}^{-3} \text{ при давлении 1 атм.}$$

Проницаемость гелия в кремнии исследовалась в интервале температур  $967\text{--}1207^\circ\text{C}$  (рис. 113).

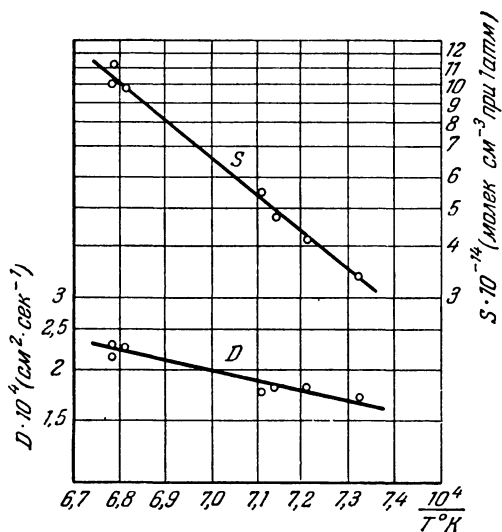


Рис. 112. Диффузия и растворимость водорода в кремнии [22].

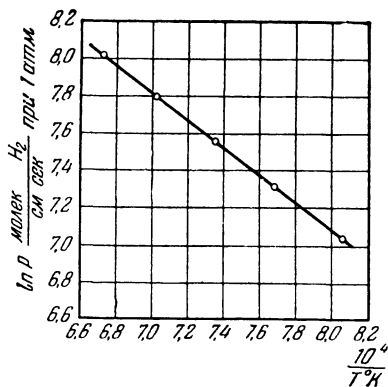


Рис. 113. Проницаемость гелия в кремнии [22].



На рис. 114 приводятся графики температурной зависимости коэффициента диффузии  $D$  и растворимости гелия в кремнии. В соответствии с этими графиками

$$D = 0,11 \exp\left(-\frac{29\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$S = 6,5 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{11\,000}{RT}\right) \text{ молек. см}^{-3} \text{ при давлении } 1 \text{ атм.}$$

Энергия активации при диффузии гелия в кремнии (29 000 кал/моль) значительно превышает соответствующее

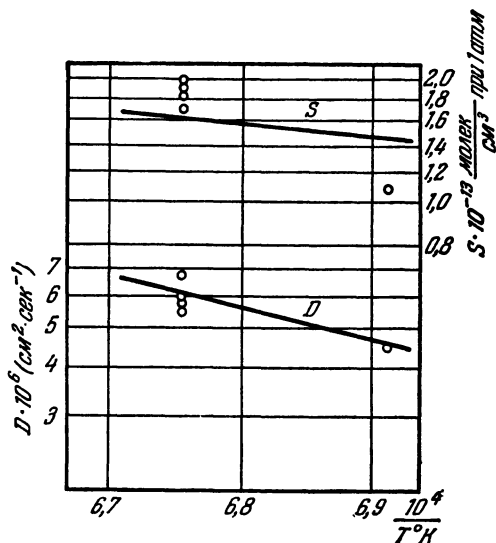


Рис. 114. Диффузия и растворимость гелия в кремнии [22].

значение энергии активации в германии (16 000 кал/моль). В то же время теплота растворения гелия в кремнии (11 000 кал/моль) даже несколько меньше, чем в германии (13 000 кал/моль).

Водород находится в решетке кремния в виде молекул  $\text{H}_2$  и частично, вероятно, связан с имеющимся там кислородом. Носителей тока, по крайней мере в области умеренных температур, водород в кремнии не дает.

Проницаемость неона, аргона и азота в кремнии незначительна. При  $1200^\circ\text{C}$  она порядка  $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Данные о проницаемости водорода в кремнии при различных температурах показаны на рис. 115.

Наличие больших количеств газов в слитках кремния подтверждено масс-спектроскопическим анализом и в других исследованиях. Например, Папазян и Вольский [23] приводят следующие типичные данные для концентраций различных газов в слитках германия и кремния:

Примесные атомы, см <sup>3</sup>	H	O	C	N
Ge	$2,5 \cdot 10^{18}$	$3,6 \cdot 10^{18}$	$2,3 \cdot 10^{18}$	нет
Si	$1,7 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{19}$	нет

Наличие больших количеств кислорода в слитках кремния приводит к появлению характерной полосы поглощения света этими кристаллами; для кремния эта полоса находится у 9 мк, а для германия у 11,6 мк [24]. В. Кайзер и Р. Кек [25], а также Смакула и Кальнас [31] показали, что величина оптического коэффициента поглощения, измеренного при 9 мк на различных образцах кремния, изменяется в зависимости от содержания кислорода в этих образцах (рис. 116).

Логан и Петерс [26] исследовали диффузию кислорода в кремнии. Для определения толщины диф-

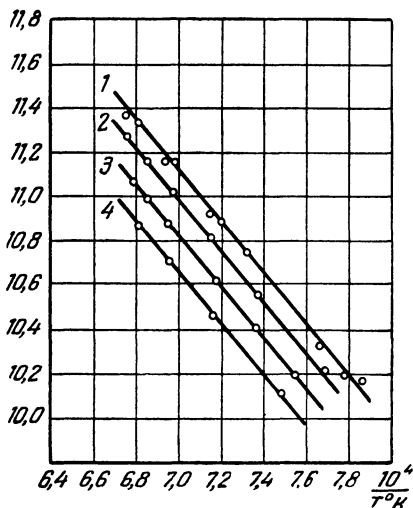


Рис. 115. Проницаемость водорода в кремнии при различных температурах и давлениях [22].

1—606 мм Hg; 2—374 мм Hg; 3—179 мм Hg; 4—83 мм Hg. По оси ординат отложен  $\log$  числа молекул  $H_2$ , проходящих в сек через 1 см<sup>2</sup> при толщине в 1 см.

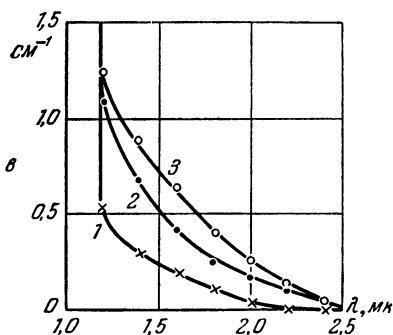
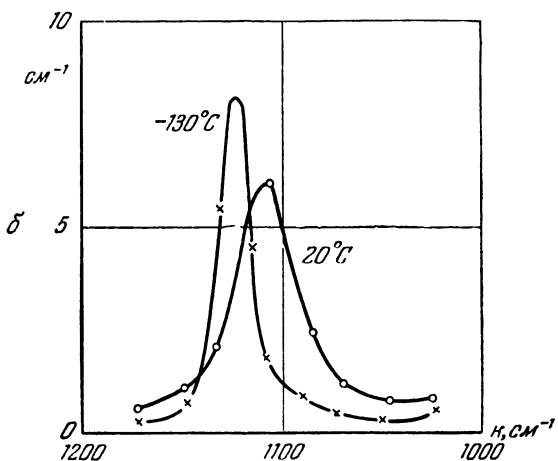
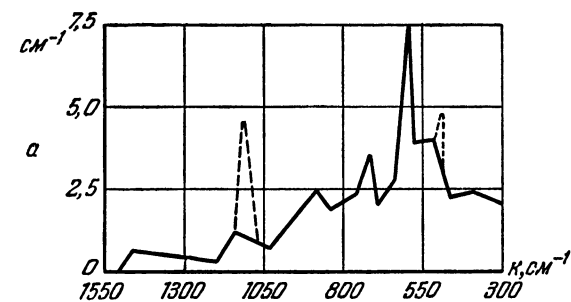


Рис. 116. Поглощение инфракрасного излучения в кремнии [31].  
 а — спектр поглощения кремния (сплошная линия — свободного от кислорода, пунктирная — дополнительные полосы, обусловленные кислородом);  
 б — 9 мк полоса поглощения в кремнии при комнатной температуре и при  $-130^{\circ}\text{C}$ ; в — «хвост» полосы поглощения в кремнии: 1 — до термической обработки, 2 — после термической обработки, 3 — для образца, свободного от кислорода. По оси ординат отложен коэффициент поглощения;  $\lambda$  — длина волны,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  — волновое число.

фузионного слоя, образованного после прогрева кремния в атмосфере кислорода, они воспользовались двумя методами: наблюдением ямок травления кремния и исследованием электрических свойств диффузионного слоя после дополнительной термической обработки.

Первый метод основан на том, что размеры ямок травления, являющихся выходом дислокаций, зависят от содержания кислорода в слитках: чем больше кислорода, тем меньше размер ямок, проявляющихся на поверхности кристалла при одинаковом времени и способе травления. Нагревая образцы кремния в кислороде или в вакууме, удавалось получать слои, обогащенные или обедненные кислородом, толщину которых можно было определить по изменению размеров ямок травления.

Второй метод связан с появлением специфических эффектов, возникающих при термической обработке кремния: прогрев кремния при низких температурах (в пределах 300—600° С) приводит к увеличению электронной проводимости образцов. При этом концентрация электронов больше у образцов, изготовленных в условиях большего доступа кислорода (кварцевые тигли, кислородная среда), и меньше у образцов, изготовленных в условиях, препятствующих проникновению кислорода (вакуум, атмосфера водорода). Хотя механизм возникновения доноров в кремнии, прогревом при низкой температуре, в настоящее время еще неизвестен, однако экспериментально установлено, что он связан с наличием кислорода, а концентрация доноров возрастает с увеличением содержания кислорода в слитках кремния [26].

Для исследования диффузии кислорода в кремнии по методу наблюдения термоконверсии образцы кремния *p*-типа подвергались диффузионному прогреву в атмосфере кислорода при высоких температурах и затем дополнительно прогревались при 450° С. Дополнительный прогрев приводил к появлению на поверхности слоя кремния *n*-типа, глубина которого зависела от температуры и времени диффузионного отжига и могла быть определена термозондом, осаждением золота или другим способом. Скорость диффузии кислорода в кремнии в соответствии с этими измерениями составляет  $1,8 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек при 1300° С.

В. Кайзер и Р. Кек [25] предложили использовать эффекты термической обработки для получения электронно-дырочных переходов в кремнии. Сущность этого метода иллюстрируется рис. 117 и сводится к следующему: в процессе зонного плавления кремния в атмосфере гелия в некоторый момент времени добавляется небольшое количество кислорода. Это приводит к появлению в слитке области кристалла, обогащенной кислородом.

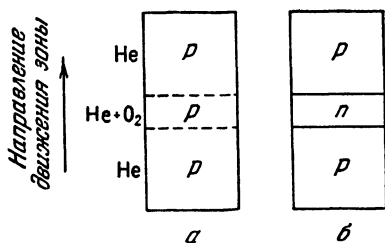


Рис. 117. Возникновение  $p-n$ -перехода при термической обработке кремния, насыщенного кислородом [25].  
 а — образец после зонной плавки; б — образец после прогрева при  $450^\circ\text{C}$ .

После прогрева при  $450^\circ\text{C}$  изготовленного таким образом слитка обогащенная кислородом область становится электронной, в то время как остальная часть слитка остается дырочной. Полученные этим методом электронно-дырочные переходы обладают интересным свойством: они могут исчезать и снова появляться в зависимости от последующих способов термической обработки кристалла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Dunlap, H. Bohn, H. Maeson, Phys. Rev. 96, 3, 822 (1954).
2. C. Fuller, J. Ditzenberger, J. Appl. Phys. 25, 11, 1439 (1954); 27, 5, 544 (1956).
3. R. Mieler, A. Savaw, J. Appl. Phys. 27, 12, 1430 (1956).
4. C. Fuller, F. Morin, Phys. Rev. 105, 2, 379 (1957).
5. Д. Петров, Ю. Шашков, И. Акимченко, Вопросы металлургии и физики полупроводников, Изд. АН СССР 130 (1957).

6. H. Reiss, C. Fuller, J. Ditzemberger, BSTJ 35, 3, 536 (1956).
  7. B. Goldstein, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. 2, № 1, 145 (1956).
  8. Branmore, Pros. Phys. Soc. 71, 4, 460 (1958).
  9. A. Kurtz, G. Gravej, J. Appl. Phys. 29, 10, 1456 (1958).
  10. Z. Valdes, PIRE 42, 2, 420 (1954).
  11. F. Morin, J. Matia, Phys. Rev. 96, 1, 28 (1954).
  12. Д. Петров и др., Отчет ИМЕТ по теме «Исследование процессов диффузии примесей в полупроводниках» (1958).
  13. Б. И. Болтакс и И. Созинов, ЖТФ 28, 3 (1958).
  14. G. Gallagher, J. Phys. Chem. Solids 3, 82 (1957).
  15. C. Fuller, J. Ditzemberger, Phys. Rev. 91, 1, 193 (1953).
  16. J. Severiens, C. Fuller, Phys. Rev. 92, 1322 (1953).
  17. C. Fuller, J. Severiens, Phys. Rev. 96, 1, 21 (1954).
  18. J. Struthers, J. Appl. Phys. 27, 12, 1560 (1956).
  19. R. Swalin, J. Appl. Phys. 29, 4, 670 (1958).
  20. G. Wertheim, Phys. Rev. 105, 1730 (1957).
  21. J. Friedel, Phil. Mag. 46, 514 (1955).
  22. A. Weringen, N. Warmoltz, Physika XXII, 849 (1956).
  23. H. Parazian, S. Wolsky, J. Appl. Phys. 27, 1561 (1956).
  24. W. Kaiser, P. Keesk, C. Lange, Phys. Rev. 101, 4, 1264 (1956).
  25. W. Kaiser and P. Keesk, J. Appl. Phys. 28, 8, 822 (1957).
  26. R. Logan, A. Peters, J. Appl. Phys. 28, 7, 819 (1957).
  27. M. Millea, Semicond. Electron, 316, 3271 (1959).
  28. Б. И. Болтакс и Сюэ Шинь, ФТТ, в печати.
  29. Б. И. Болтакс, Г. С. Куликов и Р. Ш. Малкович, ФТТ 2, 2, 181 (1960).
  30. В. Б. Фикс, ФТТ 1, 1 (1959); 1, 12, 1321 (1959).
  31. A. Smakula and J. Kalnajs, J. Phys. Chem. Solids 6, 1, 46 (1958).
-

## ГЛАВА VIII

# ДИФФУЗИЯ В ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

### § 1. Введение

В предыдущих двух главах рассматривалась самодиффузия и диффузия примесей в германии и кремнии — наиболее типичных элементарных полупроводниках. Однако существует и ряд других элементов с полупроводниковыми свойствами: например, бор, серое олово, фосфор, мышьяк, сера, селен, теллур. В некотором смысле можно отнести к ним и кристаллы графита: обладая сильно выраженной анизотропией и слоистой структурой, эти кристаллы характеризуются металлическими свойствами в направлении спайности слоев, в то время как в перпендикулярном направлении они обладают свойствами полупроводников.

Изучение полупроводниковых свойств большинства из перечисленных здесь элементов находится еще в начальной стадии. Тем более это относится к изучению процессов самодиффузии и диффузии примесей в этих веществах. Поэтому излагаемый в настоящей главе экспериментальный материал по диффузии достаточно ограничен, за исключением данных, касающихся селена. Появившиеся в последнее время работы по изучению диффузии в селене [1—6] были вызваны главным образом теми же причинами, что и диффузионные исследования в германии и кремнии — стремлением выяснить механизм образования выпрямляющих и омических переходов в селеновых выпрямителях, а также влияния примесей на процессы «старения» приборов.

## § 2. Структурные особенности серы, селена и теллура

Сера, селен и теллур — элементы VI группы периодической системы Менделеева со сходными физико-химическими свойствами. Характерной особенностью этих элементов является сложное молекулярное строение кристаллических решеток, наличие нескольких модификаций и сравнительно низкие температуры плавления.

Так, для твердой серы типичны две аллотропические модификации: ниже  $95,6^{\circ}\text{C}$  устойчивой является обычная желтая сера с удельным весом  $2,07\text{ г/см}^3$ , кристаллизующаяся в ромбической системе ( $\alpha\text{-S}$ ) (рис. 118). Температура плавления этой модификации —  $112,8^{\circ}\text{C}$ . Выше  $95,6^{\circ}\text{C}$  устойчивой является моноклиническая модификация серы ( $\beta\text{-S}$ ) с удельным весом  $1,96\text{ г/см}^3$  и температурой плавления  $119,3^{\circ}\text{C}$  (рис. 119). Моноклиническая сера почти бесцветна. В особых условиях удается получать малоустойчивые кристаллические разновидности серы и других типов.

Молекулы  $\alpha\text{-S}$  и  $\beta\text{-S}$  состоят из восьми атомов, связанных в одно кольцо (рис. 119, а). Выше  $160^{\circ}\text{C}$  кольца  $\text{S}_8$  начинают разрываться, переходя в открытые цепи, что сопровождается повышением вязкости серы. Дальнейший нагрев выше  $190^{\circ}\text{C}$  ведет к разрыву цепей (уменьшению средней длины). Вследствие этого вязкость снова понижается.

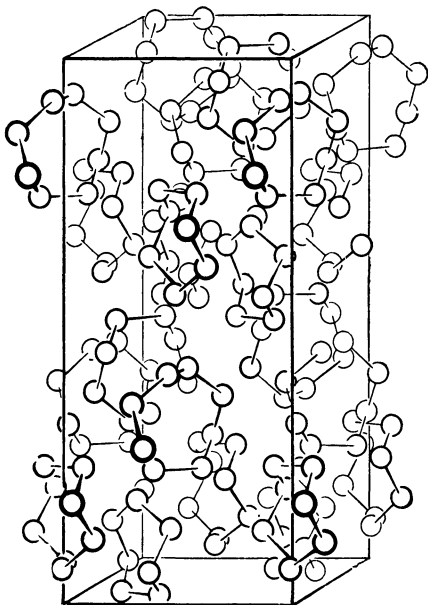


Рис. 118. Структура  $\alpha$ -серы (ромбической).



Установлено, что в парах серы имеет место равновесие между молекулами  $S_8$ ,  $S_6$  и  $S_2$ , которое с ростом температуры смещается вправо

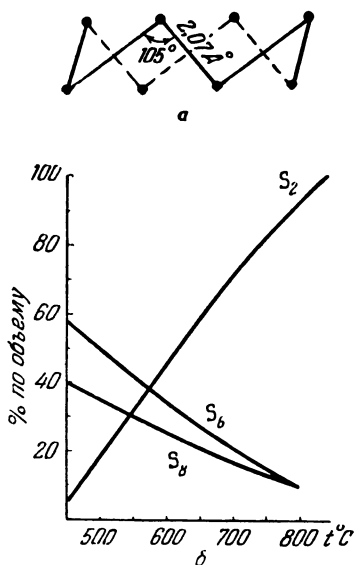


Рис. 119.

а — строение молекулы  $S_8$ ;  
б — состав паров серы (в % по объему).

рис. 119, б). При  $\sim 900^\circ \text{C}$  пары серы практически состоят только из молекул  $S_2$ . Дальнейший нагрев ведет к распаду молекул  $S_2$  на атомы  $S$ . Процесс распада становится заметным в области  $\sim 1500^\circ \text{C}$ .

При быстром охлаждении жидкой серы (или ее паров) равновесие не успевает сместиться, и в затвердевшей массе содержатся различные молекулы в соответствии с высокотемпературным составом серы.

Селен, как и сера, также существует в нескольких модификациях: 1) аморфный — порошкообразный и стеклообразный, 2) моноклинический — красный и темно-красный, 3) гексагональный — серый и черный.

В гексагональном селене существует зависящее от температуры динамическое равновесие между серой и черной формами. Это равновесие устанавливается достаточно медленно и зависит от ряда факторов (давление, примеси). На опыте обычно имеют дело с различным соотношением этих двух форм гексагонального селена, что подтверждается зависимостью физико-химических свойств этого вещества от его предыстории. Так, например, удельный вес гексагонального селена колеблется в пределах от 4,5 до 4,81 г/см<sup>3</sup>. В широких пределах колеблется также и удельное сопротивление. Температурный ход сопротивления сильно зависит от режима нагревания и от того, как достигается данная температура — путем нагрева от более низкой температуры или путем охлаждения от более вы-

сокой. Быстро охлажденные образцы проводят электрический ток лучше, чем медленно охлажденные.

Растворимость и другие химические свойства гексагонального селена также зависят от химической предыстории образцов. При этом длительная выдержка при высокой температуре всегда ведет к стабилизации физических и химических свойств образцов — меньшей растворимости и химической инертности. Такие явления, как известно, характерны для неравновесных смешанных фаз и являются доказательством двухфазности гексагонального селена. Однако до сих пор не удалось отдельно выделить черный или серый селен.

О границах устойчивости различных модификаций селена существуют противоречивые данные (см., например, [7—8]). Однако большинство авторов сходятся на том, что при комнатной температуре могут существовать все формы селена. Термодинамически устойчивой же при этом является только гексагональная модификация.

Аморфную порошкообразную форму получают выделением селена из растворов. При нагревании до 60—80° С он довольно быстро переходит в гексагональный.

Аморфный стеклообразный селен получается при быстром охлаждении расплава. Эта форма селена представляет собою высокополимер, состоящий из клубкообразных колец и цепочек, в среднем по 100 атомов в каждом таком образовании. Аморфный селен устойчив при комнатной температуре. Обычно считают, что он начинает кристаллизоваться при 73° С, переходя в гексагональный селен [8].

В гексагональной форме селен располагается параллельными цепочками (рис. 120), и поэтому для кристаллизации его из аморфной модификации необходимо разрушение клубкообразной формы. Вследствие этого при быстрой кристаллизации обычно получают сильно нарушенные кристаллы, и только при длительной выдержке (обычно в течение нескольких десятков часов при температуре 200—218° С) нарушения устраняются.

Многие примеси, например щелочные металлы, теллур, галогены, таллий, действуют каталитически на процесс кристаллизации аморфного селена. Введение их приводит к распаду молекул аморфного селена и ускорению

кристаллизации. Особенно сильно в этом отношении действует иод: даже незначительная примесь иода ( $\sim 0,01\%$ ) способствует началу кристаллизации уже при комнатной температуре.

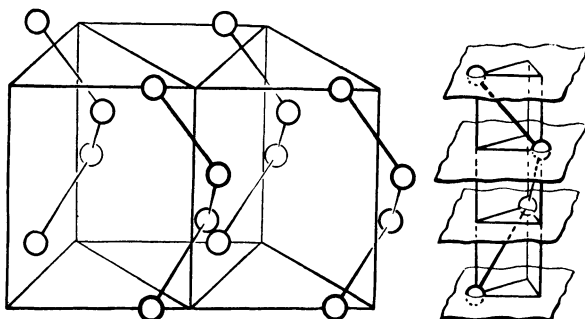


Рис. 120. Структура гексагонального селена.

Наряду с примесями, действующими каталитически на процесс кристаллизации аморфного селена, имеются и такие, которые стабилизируют высокополимерные молекулы и тормозят процесс кристаллизации. К таким примесям относятся сера, фосфор, мышьяк.

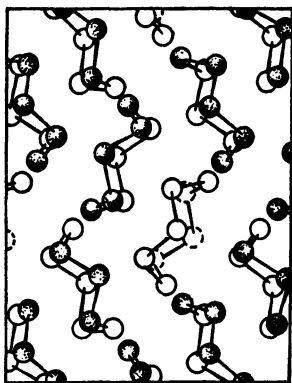


Рис. 121. Структура моноклинического селена.

Моноклиническая форма селена получается при кристаллизации его из сероуглеродного раствора селена. Молекулы моноклинического селена состоят из восьми атомов (рис. 121) и при  $80^\circ\text{C}$  быстро переходят в гексагональную форму.

Гексагональный селен представляет собою спиральные бесконечные цепочки атомов, расположенных параллельно друг к другу (рис. 120). Расстояние между атомами в цепочках равно  $2,32\text{ \AA}$ , а расстояние между цепочками —  $4,34\text{ \AA}$ . Получают гексагональный селен при медленном охлаждении расплава.

Различные формы селена характеризуются различными значениями удельного веса:

1. Аморфный:
  - порошкообразный —  $4,3 \text{ Г/см}^3$ ,
  - стеклообразный —  $4,23 - 4,3 \text{ Г/см}^3$ .
2. Моноклинический —  $4,46 - 4,50 \text{ Г/см}^3$ .
3. Гексагональный —  $4,50 - 4,81 \text{ Г/см}^3$ .

Таким образом, гексагональный селен является наиболее плотно упакованным по сравнению с другими формами.

Третий элемент этого ряда — теллур — подобно селену существует в кристаллической и аморфной модификациях. Кристаллический теллур имеет такую же структуру, как и гексагональный селен с удельным весом  $\sim 6,3 \text{ Г/см}^3$ ; удельный вес аморфной модификации  $\sim 5,9 \text{ Г/см}^3$ ; температура плавления теллура  $450 \pm 10^\circ \text{ С}$  [9].

Ниже сопоставляются молекулярные размеры и энергия диссоциации молекул серы, селена и теллура:

Молекула . . . . .	$\text{S}_2$	$\text{Se}_2$	$\text{Te}_2$
$d$ (Å) . . . . .	1,90	2,19	2,59
Энергия диссоциации (ккал/моль) . . . . .	84	63	53

По своим электрическим свойствам сера является хорошим изолятором с высоким удельным сопротивлением (в темноте  $10^{18} \text{ ом}\cdot\text{см}$ ). Однако освещение приводит к резкому возрастанию проводимости серы.

Два других элемента — селен и теллур — являются типичными полупроводниками с дырочным характером проводимости. При комнатной температуре ширина запрещенной зоны аморфного селена равна  $2,2 \text{ эв}$ , в то время как для кристаллического селена она равна  $0,8 \text{ эв}$  [10]. Теллур имеет сравнительно узкую запрещенную зону — всего  $0,34 \text{ эв}$  [10] (при комнатной температуре). Всестороннее давление уменьшает ширину запрещенной зоны теллура. При  $45\,000 \text{ атм}$  теллур переходит в металлическую модификацию.

### § 3. Самодиффузия в сере

Гудебак и Дрикамер [11] исследовали самодиффузию ромбической серы в интервале от 309 до 374° К. Радиоактивная сера ( $S^{35}$ ) наносилась на одну из граней (111) испарением либо смачиванием образца раствором  $CS_2$ .

Поскольку кристаллы серы анизотропны, то и приведенные на графике рис. 122 значения  $D$  являются усредненными по крайней мере для двух направлений. Если диффузия происходит в некотором произвольном направлении в кристалле, например в направлении, образующем

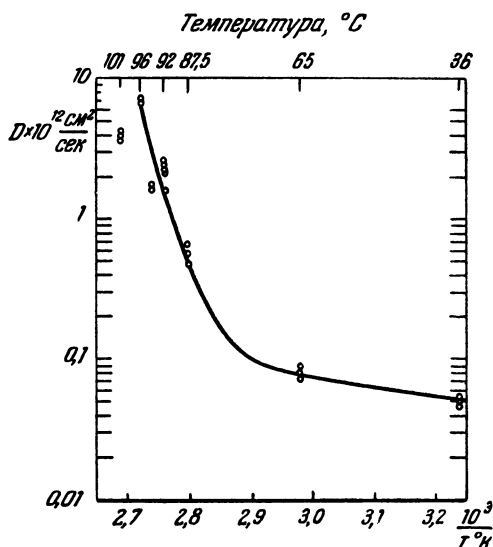


Рис. 122. Самодиффузия серы [11].

угол  $\theta$  с осью  $C$ , то усредненный коэффициент диффузии  $\bar{D}$  может быть выражен через коэффициент диффузии в направлении, параллельном оси  $C$  ( $D_{\parallel}$ ), и в направлении, перпендикулярном оси  $C$  ( $D_{\perp}$ ), посредством соотношения

$$\bar{D} = (D_{\parallel}) \cos^2 \theta + (D_{\perp}) \sin^2 \theta.$$

Для выбранной геометрии исследованных кристаллов серы  $\cos^2 \theta = 0,099$  и  $\sin^2 \theta = 0,901$ . Отсюда в соответствии

с графиком рис. 122 было получено

$$D_{\perp} = 8,32 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{3080}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\parallel} = 1,78 \cdot 10^{36} \exp\left(-\frac{78\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Характерным здесь является наличие резко выраженной анизотропии самодиффузии, даже более сильной, чем это имеет место в висмуте [13].

Для моноклинической серы выше  $100^{\circ}\text{C}$  изменение коэффициента диффузии с температурой в соответствии с данными [14] описывается следующим соотношением:

$$D_{S \rightarrow S} = 2,8 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{46\,800}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

#### § 4. Самодиффузия в селене

Самодиффузия в селене была впервые исследована нами совместно с Б. Т. Плаченовым в 1957 г. [15]. Исследование выполнялось на образцах аморфного и кристаллического селена. В качестве исходного материала был использован «селен для выпрямителей» как наиболее чистая марка селена.

Для получения кристаллической гексагональной формы селена исходный материал помещался в эвакуированную ампулу диаметром 8 мм и выдерживался при температуре  $218^{\circ}\text{C}$  в течение 120 часов, затем ампула в течение трех-пяти часов постепенно охлаждалась до комнатной температуры. При этом получался хрупкий кристаллический слиток гексагонального селена, из которого нарезались образцы для исследования. Аморфная форма получалась нагреванием селена в эвакуированной кварцевой ампуле до  $250^{\circ}\text{C}$  с охлаждением сильной струей холодной воды после нагрева. Полученные слитки кристаллического и аморфного селена характеризовались следующими значениями удельной проводимости при комнатной температуре:  $\sigma_{\text{кр}} = 1,77 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $\sigma_{\text{ам}} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Структура слитков контролировалась рентгеноструктурным анализом. Измерение коэффициентов самодиффузии производилось по обычно принятой методике

последовательного снятия слоев с использованием радиоактивного изотопа Se-75 в качестве индикатора.

Для кристаллического селена коэффициент самодиффузии был определен при следующих температурах: 35, 40, 50, 81, 100, 140° С, для аморфного — при 35, 40, 46 и 56° С. Диффузионный отжиг производился в эвакуированных ампулах, помещенных в ультратермостаты, которые позволяли поддерживать температуру с большой точностью. Время отжига варьировалось в зависимости от температуры в пределах от одного до 164 часов. (Полученные данные приводятся в табл. 27.)

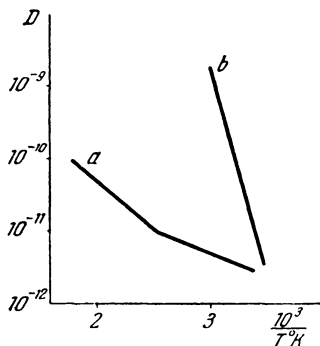


Рис. 123. Самодиффузия кристаллического *a* и аморфного *b* селена.

Характер изменения коэффициентов самодиффузии с температурой иллюстрируется рис. 123. Наличие на графике

для самодиффузии в кристаллическом селене двух прямолинейных участков, вероятно, связано с наложением на объемную диффузию диффузии по границам зерен. Последняя оказывается особенно заметной в области

Таблица 27

Коэффициенты самодиффузии *D* в кристаллическом и аморфном селене

Кристаллический селен		Аморфный селен	
Температура отжига, °С	$D \cdot 10^{12}$ , см <sup>2</sup> /сек	Температура отжига, °С	$D \cdot 10^{12}$ , см <sup>2</sup> /сек
35	3,8	35	7,7
40	4,1	40	24,0
50	6,3	46	320,0
81	8,9	56	2200,0
100	21,1	—	—
140	88,5	—	—

низких температур, где она преобладает над объемной диффузией. В соответствии с графиком температурная зависимость коэффициентов диффузии в кристаллическом и аморфном селене может быть выражена в следующем виде:

$$D_{\text{Se} \rightarrow \text{Se}} (\text{кр}) = 7,6 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{3200}{RT}\right) + \\ + 1,4 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{11\,800}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}, \\ D_{\text{Se} \rightarrow \text{Se}} (\text{ам}) = 6,3 \cdot 10^{25} \exp\left(-\frac{53\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что коэффициенты самодиффузии в кристаллическом и аморфном селене существенно различаются между собой, и это различие возрастает с увеличением температуры. При этом характерно, что, в то время как для аморфного селена изменение коэффициента самодиффузии с температурой характеризуется большим значением предэкспоненциального множителя  $D_0$  и большим значением энергии активации  $Q$ , для кристаллического селена наблюдается обратная картина. Резкое возрастание предэкспоненциального множителя при переходе от кристаллического к аморфному селену связано с увеличением энтропии системы. Действительно, как это было показано в гл. II (см. § 4), предэкспоненциальный множитель  $D_0$  связан с изменением энтропии  $\Delta S$  следующей зависимостью:

$$D_0 = k \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right),$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $k$  — множитель, связанный с межатомным расстоянием и собственной частотой колебаний атомов.

Различие в энергии активации здесь, по-видимому, обусловлено различными механизмами самодиффузии в кристаллическом и аморфном селене. В то время как в кристаллическом селене самодиффузия происходит путем перемещения атомов по вакантным узлам кристаллической решетки, в аморфном она осуществляется перемещением атомов между клубкообразными цепочками. Перемещение частиц в аморфном селене более затруднено, нежели



в кристаллическом селене, и характеризуется большой энергией активации, что находится в согласии со значениями термических коэффициентов расширения кристаллического и аморфного селена, которые, согласно Грюнайзену [26], обратно пропорциональны теплотам разрыхления твердых тел. Термические коэффициенты расширения кристаллического и аморфного селена соответственно равны 147,8 и 111 [9].

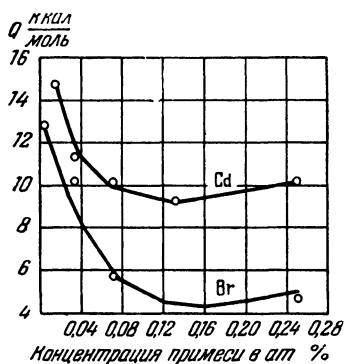


Рис. 124. Самодиффузия в селене с примесью брома и кадмия [5].

коэффициента самодиффузии селена. При этом зависимость коэффициента самодиффузии от концентрации введенного брома или кадмия носит сложный характер (рис. 124).

Такой сложный ход зависимости коэффициента самодиффузии и энергии активации от концентрации примесей трудно объяснить в рамках обычных представлений о механизме диффузии в твердых телах. Судя по чрезвычайно малым значениям энергии активации, можно думать, что здесь основную роль играет диффузия по границам кристаллов, что делает измеряемую величину  $D$  структурно чувствительной, зависящей от многих трудно контролируемых факторов.

## § 5. Диффузия ртути в селене

Наиболее ранние исследования диффузионных процессов в селене связаны с изучением влияния ртути на электрические свойства селена. Еще в 1876 г. Мосс [16] заметил, что прогрев селена в парах ртути приводит к резкому снижению сопротивления образцов. Эти опыты были за-

Г. Б. Абдуллаев и З. Л. Алиярова [5] изучали влияние малых концентраций примесей брома и кадмия на самодиффузию кристаллического селена. Результаты их исследований показали, что введение малых количеств брома и кадмия приводит к резкому изменению

коэффициента самодиффузии селена. При этом зависимость коэффициента самодиффузии от концентрации введенного брома или кадмия носит сложный характер (рис. 124). Такой сложный ход зависимости коэффициента самодиффузии и энергии активации от концентрации примесей трудно объяснить в рамках обычных представлений о механизме диффузии в твердых телах. Судя по чрезвычайно малым значениям энергии активации, можно думать, что здесь основную роль играет диффузия по границам кристаллов, что делает измеряемую величину  $D$  структурно чувствительной, зависящей от многих трудно контролируемых факторов.

тем повторены в 1932 г. Констейблом и Вардом [17], которые, однако, наблюдали при введении ртути увеличение сопротивления селена. Д. Наследов и Е. Малышев [18], исследуя влияние ртути на электрические свойства селена, оценили и численное значение коэффициента диффузии ртути в селене. Опыты проводились на гексагональном селене при 14 и 58° С. Коэффициенты диффузии определялись по изменению со временем сопротивления отдельных участков цилиндрического образца селена, погруженного одним концом в сосуд с очищенной ртутью. Опыты показали, что при 58° С сопротивление образца меняется в 30 раз быстрее, чем при 14° С, что численно соответствует изменению упругости паров в этом интервале температур. Предполагая, что на границе селен — ртуть происходит испарение ртути и диффузия в селене происходит из газовой фазы, авторы [18] считают, что скорость изменения сопротивления при переходе от одной температуры к другой вызывается в основном изменением упругости паров ртути, а не изменением скорости диффузии. Для коэффициента диффузии ртути в селене при 14° С ими дается значение

$$D_{\text{Hg} \rightarrow \text{Se}} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

В 1952 г. Хениш [1] исследовал диффузию ртути в кристаллическом (гексагональном) и аморфном селене с помощью радиоактивного изотопа  $\text{Hg}^{203}$  (рис. 125). Глубина проникновения  $x_0$  была равна  $9,10^{-4}$  мм для кристаллического селена, в то время как для аморфного селена при этих же условиях  $x_0$  равно  $(2 \div 3) \cdot 10^{-4}$  мм. Хенишем [1] было также установлено, что скорость уменьшения

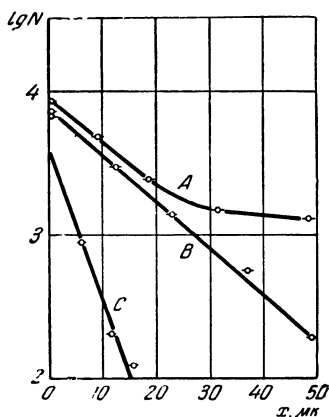


Рис. 125. Проникновение ртути в селен при комнатной температуре и давлении паров ртути  $10^{-2}$  мм [1].

A — пористый образец гексагонального селена, B — гексагональный селен, C — аморфный селен.

сопротивления селена возрастает с ростом концентрации ртути. Если же при добавке ртути происходит задержка кристаллизации, то увеличение содержания ртути приводит к увеличению сопротивления.

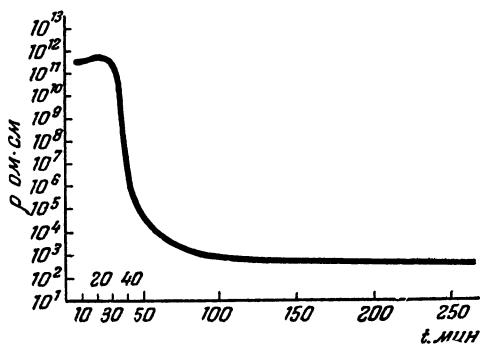


Рис. 126. Изменение удельного сопротивления селена под воздействием ртути [2].

Стиб и др. [2] исследовали диффузию ртути в аморфном селене на пленках аморфного селена толщиной  $\sim 1$  мк,

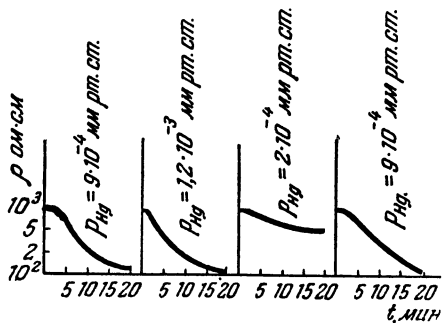


Рис. 127. Изменение удельного сопротивления селена под воздействием ртути при различных давлениях [2].

$\sim 10^{-3}$  мм Hg. Возрастание сопротивления на начальном участке кривой связывается с убылью концентрации дырок в образце вследствие компенсации их электронами, вно-

которые затем выдерживались в эвакуированных сосудах при заданном давлении паров ртути. Коэффициент диффузии определялся по изменению сопротивления этих пленок со временем.

На рис. 126 изображен временной ход удельного сопротивления селена при выдержке в парах ртути при давлении

симыми атомами ртути. Дальнейшие добавки ртути приводят к увеличению концентрации электронов уже в электронном селене, а следовательно, и к убыли удельного сопротивления. Аналогичный график для различных давлений паров ртути приведен на рис. 127.

Предполагая, что между числом продиффундировавших атомов ртути и электропроводностью селена существует линейная зависимость, можно по экспериментальным данным для электропроводности (сопротивления) вычислить коэффициент диффузии. Обозначим через  $R$  величину сопротивления слоя образца толщиной  $l$ , длиной  $h$  и шириной  $b$ . Тогда удельное сопротивление  $\rho$  этого слоя будет (рис. 128)

$$\rho = R \frac{lh}{b} = \frac{1}{neu}, \quad (\text{VIII},1)$$

где  $e$ ,  $n$ ,  $u$  — заряд, концентрация и подвижность носителей тока в селене. Отсюда

$$n = \frac{b}{Reu\hbar e}. \quad (\text{VIII},2)$$

С другой стороны, пользуясь решением диффузионного уравнения, можно для этого случая вычислить концентрацию атомов ртути  $N$  на некоторой глубине  $x$  в образце в момент времени  $t$ . Указанное решение имеет вид (см. IV, 37)

$$N(x, t) = N_0 \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} e^{-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt} \sin \frac{(2k+1) \pi}{l} x \right]. \quad (\text{VIII},3)$$

Для сопоставления  $n$  (или  $R$ ) с  $N(x, t)$  следует рассматривать некоторые усредненные по слою толщиной  $l$  значения, соответствующие измеряемым на опыте усредненным по слою значениям сопротивления. Усредненное значение концентрации в этом случае будет только

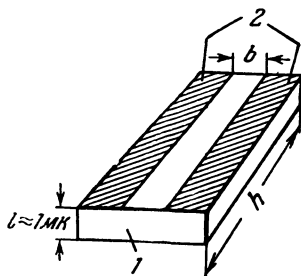


Рис. 128. Геометрия опыта в работе [2].  
1 — слой селена; 2 — серебряные электроды.

функцией времени (см. IV,38):

$$\bar{N} = \frac{Q}{l} = \frac{1}{l} \int_0^l N(x, t) dx =$$

$$= N_0 \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[ -\frac{(2k+1)^2 Dt}{l^2} \right] \right\}. \quad (\text{VIII,4})$$

Для больших времен последнее уравнение можно представить в виде

$$\bar{N} = N_0 \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2}{l^2} Dt} \right). \quad (\text{VIII,5})$$

Сопоставляя эту формулу с формулой (VIII,2) в предположении, что каждый атом Hg в среднем дает  $z$  электронов, получаем следующее выражение для концентрации электронов в слое  $l$ :

$$n = z\bar{N}(t) = \frac{b}{eulhR}. \quad (\text{VIII,6})$$

С другой стороны, в соответствии с графиком  $R = f(t)$  (см. рис. 126) изменение сопротивления со временем может быть выражено в виде

$$R = R_0 e^{-at} \approx \frac{R_0}{1+at}. \quad (\text{VIII,7})$$

Подставляя (VIII,7) в (VIII,6) и заменив  $\bar{N}$  его выражением из (VIII,5), получаем

$$\frac{b(1+at)}{zeuhlR_0} = N_0 \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2}{l^2} Dt} \right). \quad (\text{VIII,8})$$

Для того чтобы левая и правая части этого уравнения имели одну и ту же зависимость от времени, должно быть выполнено условие

$$D = 0,0236al^2. \quad (\text{VIII,9})$$

Этой формулой и воспользовались авторы [2] для вычисления  $D$ . Как видно, сюда входит лишь толщина слоя  $l$  и коэффициент  $\alpha$  (тангенс угла наклона прямой в координатах  $\lg R = f(t)$ ).

Полученные в работе [2] значения для коэффициента диффузии в аморфном селене при комнатной темпера-

туре лежат в пределах от  $0,17 \cdot 10^{-9}$  до  $2,8 \cdot 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{мин}$ . Сопоставление измеренных значений  $n$  с количеством введенной ртути в исследованных образцах показывает, что коэффициент  $z$  равен при комнатной температуре 0,89 электрона на атом\*).

В опытах А. Кулиева и Д. Наследова [31], выполненных с помощью радиоактивного изотопа Hg-203 на селеновых фольгах (толщиной 80—100  $\mu\text{к}$ ), коэффициент диффузии ртути в селене оказался равным при комнатной температуре  $\sim 8,10^{-13}$   $\text{см}^2/\text{сек}$ , что на 6 порядков меньше значения, полученного в более ранней работе [18]. Полученная в работе А. Кулиева и Д. Наследова [31] температурная зависимость коэффициента диффузии ртути в селене показана на рис. 129.

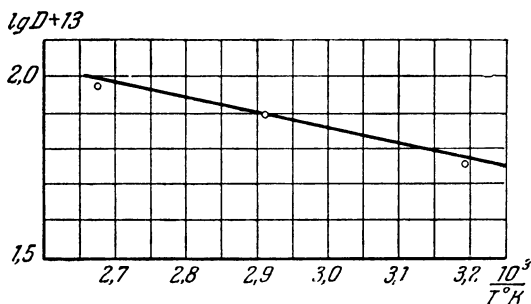


Рис. 129. Температурная зависимость коэффициента диффузии ртути в селене [3].

Из приведенного обзора видно, что, несмотря на сравнительно большое число исследований, до сих пор все же нет надежных данных о скорости диффузии ртути в селене. Большие расхождения в данных, полученных различными авторами, вероятно, связаны с реактивным характером диффузии и неодинаковостью используемых образцов.

\*) Авторы [2] допустили ошибку, вычисляя коэффициент диффузии по формуле (VIII,5), которая получается при разложении в ряд экспоненты в сумме (VIII,4). Такое разложение справедливо не при больших, а при малых значениях  $t$ , когда уже нельзя ограничиться одним членом суммы (VIII,4). Поэтому данные, полученные в работе [2], не представляются достаточно убедительными

## § 6. Диффузия некоторых примесей в селене

Диффузия различных примесных элементов в селене исследовалась рядом авторов. Так, Гудден и Леховек [19] исследовали диффузию таллия в кристаллическом селене вблизи точки плавления и установили, что при  $216^\circ\text{C}$  коэффициент диффузии  $D_{\text{Tl}\rightarrow\text{Se}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ . При наложении постоянного электрического поля диффузия ускорялась, и таллий двигался преимущественно к катоду.

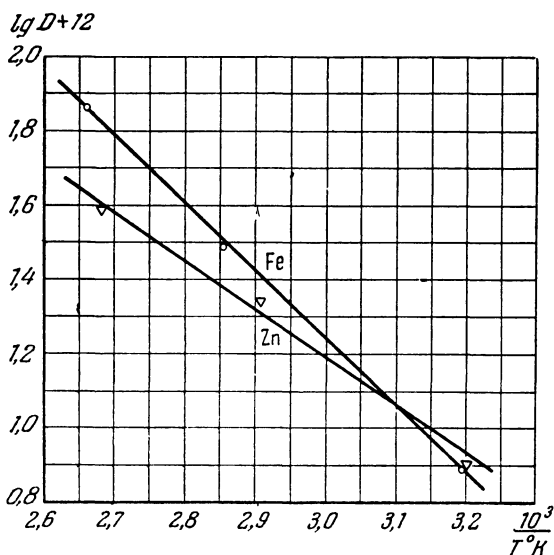


Рис. 130. Температурная зависимость коэффициентов диффузии железа и цинка в селене [3].

Из этого делается заключение, что таллий находится в селене в виде положительных ионов, образуя, как полагают авторы [19], соединение  $\text{Tl}_2\text{Se}$ .

Г. Кинел [20] исследовал диффузию серебра в селене при  $20^\circ\text{C}$  на тонких пленках, нанесенных на стеклянные пластины, предварительно покрытые слоем сплава  $\text{Ag}_2\text{Se}$  или слоем чистого серебра. Вычисленный при этом коэффициент диффузии серебра в селене  $D_{\text{Ag}\rightarrow\text{Se}}$  оказался равным  $10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Обширные исследования процессов диффузии примесей в селене были в последнее время выполнены Г. Б. Абдуллаевым и его сотрудниками [3—6]. В работе [3] изучалась с помощью радиоактивных изотопов диффузия Fe, Zn и S в селене. Для определения коэффициента диффузии авторы воспользовались методом Крюкова и Жуховицкого (см. гл. V). Экспериментальные образцы готовились путем испарения селена на алюминиевую фольгу толщиной 50—100 мк. Затем алюминиевая фольга растворялась в кислоте, и таким образом оставалась свободная (без подложки) тонкая пластинка селена. Полученные пластинки имели аморфную модификацию и для кристаллизации подвергались специальной термической обработке. Термическая обработка сводилась к предварительному отжигу пластинок при 130° С и последующему отжигу при 200—210° С. Для исследования диффузии на пластинки наносился тонкий слой диффундирующего вещества, меченного радиоактивным изотопом, и затем они подвергались диффузионному отжигу.

В табл. 28, по которой построены графики рис. 130, приводятся данные для коэффициентов диффузии Fe и Zn в селене при различных значениях температуры диффузионного отжига.

Т а б л и ц а 28

Коэффициенты диффузии Fe и Zn в селене

Диффундирующий элемент	Температура отжига, °С	$D \cdot 10^{12}$ , см <sup>2</sup> /сек
Fe	40	7,83
Fe	70	31,05
Fe	100	73,3
Zn	40	7,84
Zn	70	21,71
Zn	100	38,8

При этом температурная зависимость коэффициентов диффузии может быть выражена следующими уравнениями:

$$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Se}} = 1,09 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{8880}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Zn} \rightarrow \text{Se}} = 3,79 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{6700}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$



Таким же образом была исследована и диффузия серы в селене (табл. 29). Для получения на селеновых пленках тонкого слоя серы последняя (меченная радиоактивным изотопом S-35) предварительно растворялась в сероуглероде и затем в жидком виде наносилась на селеновые пленки. После незначительного прогрева сероуглерод разлагался, и на поверхности селеновых пленок оставался тонкий слой радиоактивной серы.

Температурная зависимость коэффициента диффузии выражается следующим соотношением:

$$D_{S \rightarrow Se} = 4,89 \exp\left(-\frac{6150}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

В работе [3] также исследовалась диффузия германия в селене. В этом случае образцы готовились в виде небольших цилиндров, на шлифованную торцовую поверхность которых наносился тонкий слой радиоактивного германия электролизом сернокислой соли германия. Для определения коэффициента диффузии использовался метод последовательного снятия слоев. Полученные результаты удовлетворяют следующей эмпирической формуле:

$$D_{Ge \rightarrow Se} = 9,4 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{9150}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Г. Б. Абдуллаев и З. А. Алиярова [5] исследовали диффузию теллура и сурьмы в селене, используя радиоактивные изотопы Te-129 и Sb-124. Коэффициенты диффузии определялись из концентрационных кривых, построенных по данным об удельной активности последовательно снятых слоев.

Полученная при этом зависимость (рис. 131) может быть выражена в следующем виде:

$$D_{Te \rightarrow Se} = 5,39 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{12340}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.},$$

$$D_{Sb \rightarrow Se} = 2,81 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{6630}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Таблица 29

Диффузия S в селене

Температура отжига, °C	$D$ , см <sup>2</sup> /сек
40	$25,2 \cdot 10^{-11}$
70	$63,0 \cdot 10^{-11}$
100	$128 \cdot 10^{-11}$

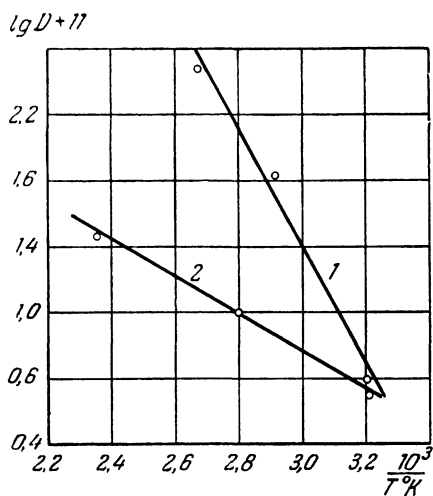


Рис. 131. Температурная зависимость коэффициентов диффузии теллура 1 и сурьмы 2 в селене [5].

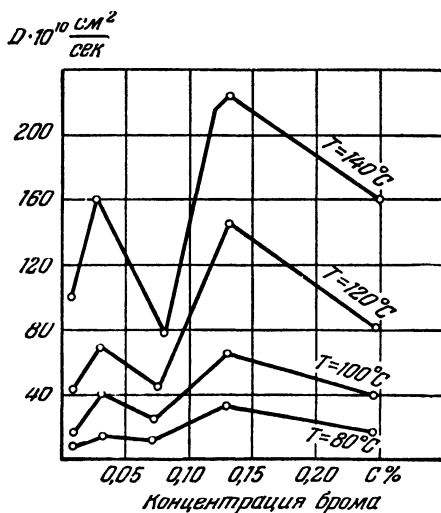


Рис. 132. Изотермы диффузии железа в селене с примесью брома [6].

В работе [6] была исследована диффузия железа в селене с примесью брома (до 0,25% Br<sub>2</sub>). Соответствующие изотермы диффузии, полученные в этой работе, показаны на рис. 132.

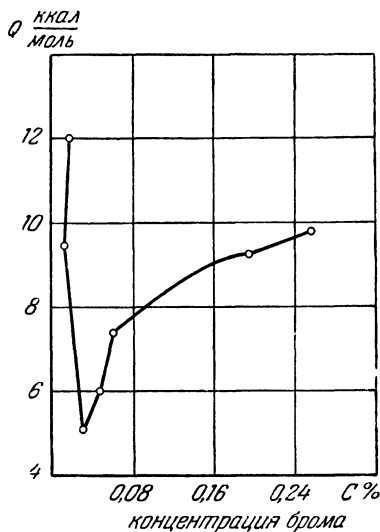


Рис. 133. Энергия активации при диффузии серы в селене с примесью брома [6].

Г. А. Ахундов [4] исследовал диффузию Tl, Sn и In в поликристаллическом селене в интервале температур 50—200°С. Коэффициенты диффузии определялись по методу последовательного снятия слоев с использованием радиоактивных изотопов Tl-204, Sn-113—Sn-123, In-114. Полученные им результаты удовлетворяют следующим эмпирическим формулам для температурной зависимости коэффициентов диффузии:

$$D_{\text{Tl} \rightarrow \text{Se}} = 1,4 \cdot 10^{-6} \exp \times \left( -\frac{8100}{RT} \right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Sn} \rightarrow \text{Se}} = 4,8 \cdot 10^{-8} \exp \left( -\frac{9000}{RT} \right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{In} \rightarrow \text{Se}} = 5,2 \cdot 10^{-6} \exp \left( -\frac{7400}{RT} \right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Г. А. Ахундов [4] предполагает, что полученные им сравнительно малые значения энергии активации (рис. 133) указывают на междоузельный механизм диффузии этих элементов в селене. Более вероятным, однако, является предположение, что в поликристаллическом селене диффузия осуществляется по границам кристаллитов, и это обуславливает малые и близкие друг к другу значения энергии активации при диффузии в селене различных элементов.

Для рассмотренных здесь коэффициентов диффузии различных элементов в селене (Zn, Ge, Sb, S, Tl, In, Fe)

трудно выделить какую-либо закономерность, которая бы связывала коэффициенты диффузии (или диффузионные параметры) с какими-либо свойствами этих элементов (ионные радиусы, структура электрических оболочек), как это имеет место в других случаях (см., например, гл. VI). Нам представляется, что это является результатом весьма неточного определения численных значений коэффициентов диффузии и сильной структурной чувствительности их в селене.

Сказанное здесь относится также и к результатам исследования влияния малых добавок брома и кадмия на диффузию железа и серы в селене [5].

### § 7. Диффузия в теллуре

Диффузия в теллуре до настоящего времени почти совершенно не исследовалась. В литературе опубликованы лишь две работы немецких авторов [22], исследовавших диффузию серебра в тонких пленках теллура. Пленки теллура наносились на стеклянные пластинки, предварительно покрытые тонким слоем серебра. Оказалось, что диффузия серебра в теллуре носит реактивный характер: при диффузии возникает химическое соединение  $Ag_2Te$ . Поэтому коэффициент диффузии  $Ag$  в  $Te$  определялся по скорости перемещения фронта  $Ag_2Te$ , который наблюдался оптическим методом. Исследование, выполненное в интервале температур от 0 до  $192^\circ C$ , показало, что диффузия серебра в теллуре подчиняется экспоненциальной зависимости вида

$$D_{Ag \rightarrow Te} = 2,4 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{13\,830}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

### § 8. Самодиффузия в фосфоре

Фосфор существует в нескольких модификациях. Наиболее распространены белый и красный фосфор, которые в обычных условиях являются изоляторами. Нагрев белого фосфора под давлением приводит к образованию третьей модификации — черного фосфора, обладающего типично полупроводниковыми свойствами. По данным Кейза [23] при высоких температурах (до  $350^\circ C$ ) черный фосфор

является собственным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,33 эв. Подвижность носителей тока равна  $350 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  для электронов и  $220 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  для дырок (при  $27^\circ \text{C}$ ).

Нахтриб и Хандлер [24] исследовали самодиффузию белого фосфора ( $\alpha$ -модификацию) в интервале температур от 0 до  $43,86^\circ \text{C}$  и установили (рис. 134), что в этой области температур коэффициент самодиффузии может быть описан уравнением

$$D = 1,0 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{9400}{RT}\right) + 2,0 \cdot 10^{46} \left(-\frac{80600}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Исследование выполнялось на поликристаллических образцах. Поэтому не исключена возможность, что наличие

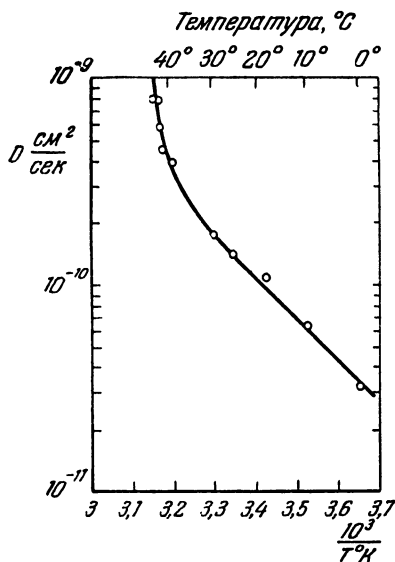


Рис. 134. Зависимость коэффициента самодиффузии от обратной температуры для белого фосфора [24].

двух различных участков на графике зависимости  $\lg D$  от  $1/T$  (рис. 134) является результатом сочетания двух механизмов диффузии: по границам зерен (преобладает при низких температурах, ниже  $30^\circ \text{C}$ ) и объемной диффузии (преобладает при высоких температурах). Однако такая интерпретация количественно не согласуется с полученными значениями энергии активации. Значение  $80,6 \text{ ккал/моль}$  для энергии активации трудно согласовать с малой энергией образования вакансий в белом фосфоре (температура сублимации  $14,04 \text{ ккал/моль}$ ). С другой стороны, если воспользо-

ваться эмпирическим соотношением между энергией активации при самодиффузии  $Q$  и скрытой теплотой плавления  $L$ :

$$Q = cL,$$

которое было установлено для металлов [32], то, полагая  $L=601$  кал/моль, а  $c=16,5$  (значения для гранецентрированных и объемноцентрированных кубических решеток), получаем  $Q=9920$  кал/моль, что достаточно близко к значению, полученному на опыте в низкотемпературной области. Поэтому есть основание полагать, что именно низкотемпературный участок графической зависимости характеризует объемную самодиффузию в белом фосфоре. Большая энергия активации при более высоких температурах может быть связана с происходящей в этой области диссоциацией молекул  $P_4$  на  $P_2$  или  $P$ . Сочетание процесса самодиффузии с диссоциацией приводит к резкому разупорядочению в структуре фосфора, что также вызывает резкое увеличение энтропийного множителя и ведет к аномально большому значению  $D_0$ .

Нахтриб и Лоусон [25] исследовали также влияние давления на самодиффузию белого фосфора. При этом было установлено, что увеличение давления ведет к уменьшению скорости диффузии (рис. 135). Этот эффект может быть связан с процессом перестройки структуры для перехода в более плотную модификацию черного фосфора.

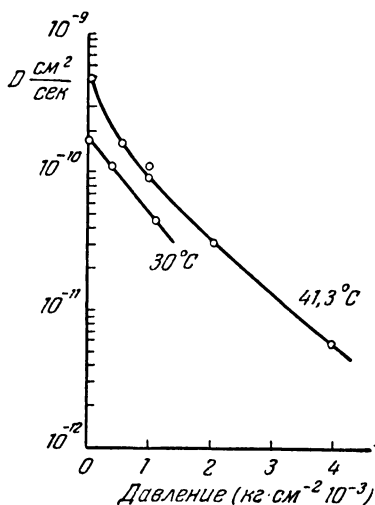


Рис. 135. Влияние всестороннего давления на самодиффузию белого фосфора [25].

## § 9. Самодиффузия в графите

Графит имеет слоистое строение с гексагональной структурой в плоскости слоев (рис. 136). Атомы углерода в ней связаны сильной ковалентной связью, соответствующей расстоянию С—С, равному 1,42 Å. Плоскости расположены друг от друга на расстоянии 3,37 Å и связаны слабыми

ван-дер-ваальсовскими силами. Такая слоистая структура и обуславливает сильную анизотропию кристаллов графита.

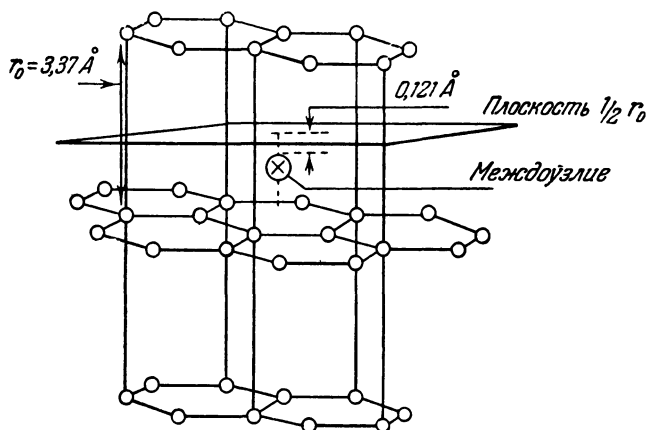


Рис. 136. Структура графита.

Паулинг [27] подметил, что наблюдается линейная зависимость между энергией связи и равновесными расстояниями атомов углерода, образующих ординарную, кольцеобразную двойную и др. связи (табл. 30).

Таблица 30

Связь	Равновесное расстояние $\tau_0$ , $\text{\AA}$	Энергия связи, ккал/моль
C—C	1,54	58,6
Бензол	1,39	86,0
C=C	1,33	100
C≡C	1,20	123

Отсюда определена и энергия связи атомов углерода в плоскости графита: для расстояния между атомами  $1,42 \text{ \AA}$  она равна  $79,6 \text{ ккал/моль}$ .

Дайнес [28] вычислил энергию активации для трех возможных механизмов самодиффузии в графите: 1) по вакансиям, 2) по междоузлиям, 3) путем прямого обмена (рис. 137).

При самодиффузии по вакансиям энергия активации, как известно, является суммой двух составляющих — энергии образования вакансии и энергии перемещения ее. Энергия образования вакансии есть энергия, которая требуется для перевода атома из положения, обозначенного

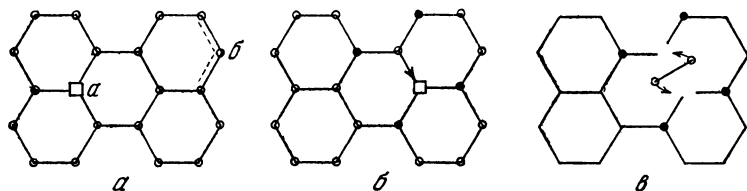


Рис. 137. Иллюстрация к расчету энергии активации трех возможных механизмов диффузии в графите [24].

*a* — образование вакансии в графите; *б* — вакантный механизм; *в* — диффузия посредством прямого обмена.

на рис. 137а буквой *a*, в положение на поверхности, обозначенное на этом же рисунке 137а буквой *б*. Для выхода атома из объема необходимо разорвать связи, что требует 238,8 ккал/моль (теплота сублимации). При переходе атома в поверхностное состояние в среднем на атом создается 1,5 связи. Отсюда энергия, необходимая для образования вакансии  $\Delta U_v$ , может быть определена в виде

$$\Delta U_s = -119,4 + 288,8 = 119,4 \text{ ккал/моль.}$$

Энергия перемещения вакансии  $\Delta Q^V$ , согласно (28) (см. рис. 137), равна 71,4 ккал/моль. Отсюда энергия активации в случае вакантного механизма самодиффузии  $Q$  будет равна

$$Q = \Delta U_v + \Delta Q^V = 119,4 + 71,4 = 190,8 \text{ ккал/моль.}$$

В случае самодиффузии посредством прямого обмена атомов в плоскости слоя (см. рис. 137, в), согласно [28], энергия активации составляет 90,4 ккал/моль. При самодиффузии по междоузлиям энергия активации также является суммой двух составляющих: энергии образования



междоузельного атома и энергии его перемещения. В случае графита можно считать, что междоузельный атом располагается в промежутке между плоскостями (см. рис. 136). Расчеты Дайнеса [28] показали, что энергия образования междоузельного атома в графите равна 417 ккал/моль, а следовательно, энергия активации для самодиффузии будет еще больше. Таким образом, из трех возможных механизмов самодиффузии энергетически наиболее выгодным для графита оказывается тот, при котором диффузия осуществляется путем прямого обмена между атомами углерода в гексагональной плоскости графита.

Экспериментальные исследования самодиффузии в графите до настоящего времени выполнялись лишь на поликристаллических образцах. Поэтому приведенные ниже экспериментальные данные могут лишь косвенным образом быть использованы для проверки теории.

Детальное исследование самодиффузии в поликристаллическом графите было выполнено Фельдманом и др. [29]. Самодиффузия исследовалась в температурном интервале 1835—2370° С с помощью радиоактивного изотопа  $C^{14}$ . Отжиг образцов производился в вакуумной печи, позволявшей доводить температуру до 2400° С. В печи поддерживался вакуум  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  мм Hg. Для отжига образцы помещались в печь попарно, прижатые друг к другу активными поверхностями. После отжига с образцов с помощью микротома снимались тонкие слои, подвергавшиеся затем радиоактивному анализу.

На рис. 138 в качестве примера приводятся графики распределения удельной активности (концентрации  $C^{14}$ ) по глубине для одного из исследованных в работе [29] образцов. Сопоставление графиков *a* и *b* показывает, что экспериментальные точки лучше ложатся на прямую линию в первом случае. Такой ход зависимости концентрации от координаты, как было показано Фельдманом и др. [29], является следствием наложения двух механизмов диффузии: объемной диффузии и диффузии по границам зерен. Для вычисления коэффициента диффузии в таких случаях обычно пользуются формулой Фишера [30]

$$S = \frac{d \lg J}{dx} = - \frac{(2^{1/2}) (D_V/D_B)^{1/2} \delta^{1/2}}{(\pi D_V t)^{1/4}}.$$

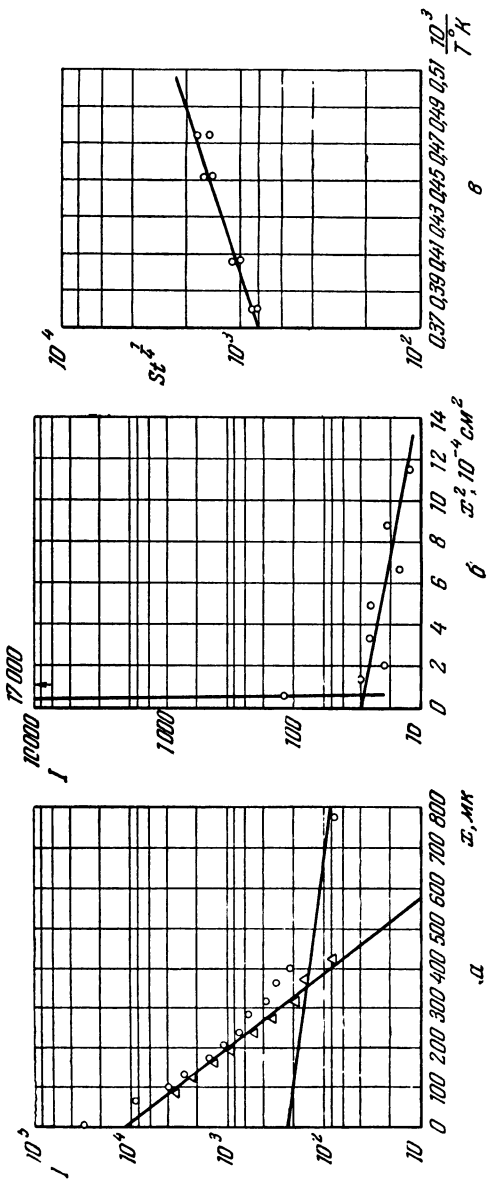


Рис. 138. Распределение удельной активности по глубине образца при исследовании самодиффузии графита [29].

$a$  — зависимость логарифма удельной активности  $I$   $\frac{\text{ц.мп.}}{\text{мил.мк}}$  от  $x$  (наличие второй прямой объясняется отклонением ряда точек);  $б$  — зависимость логарифма удельной активности  $I$   $\frac{\text{ц.мп.}}{\text{мил.мк}}$  от  $x^2$ ;  $в$  — температурная зависимость величины  $St^{1/4}$

Напомним, что здесь  $\delta$  — толщина границ зерен,  $D_V$  — объемный коэффициент диффузии, а  $D_B$  — коэффициент диффузии по границам зерен. Для вычисления объемного коэффициента диффузии или коэффициента диффузии по границам зерен один из них должен быть определен независимым способом. Поэтому Фельдман и др. [29] использовали полученные экспериментальные данные лишь для оценки эффективной энергии активации  $Q_{\text{эфф}} = -\frac{1}{4}Q^V + \frac{1}{2}Q^B$ . Здесь  $Q^V$  — энергия активации объемной диффузии, а  $Q^B$  — энергия активации диффузии по границам зерен. Действительно, записав температурную зависимость  $D_V$  и  $D_B$  в виде

$$D_V = D_{V_0} \exp\left(-\frac{Q^V}{RT}\right), \quad D_B = D_{B_0} \exp\left(-\frac{Q^B}{RT}\right)$$

и подставив эти значения в формулу для  $S$ , получаем

$$St^{1/4} = A \exp\left(-\frac{Q^V}{4RT} + \frac{Q^B}{2RT}\right),$$

где

$$A = \frac{-(2)^{1/2} (D_{V_0})^{1/4}}{\delta^{1/2} \pi^{1/4} (D_{B_0})^{1/2}}.$$

На рис. 138, в представлен график зависимости  $St^{1/4}$  как функция  $1/T$ . Наклон прямой на этом графике и дает значение  $Q_{\text{эфф}} = 15,2$  ккал/моль. Отсюда, принимая для  $Q^V$  значение 90 ккал/моль, полученное Дайнесом [28] для самодиффузии в графите путем прямого обмена атомов, получаем, что  $Q^B = 75,4$  ккал/моль.

Приведенные здесь экспериментальные данные для самодиффузии графита являются лишь оценочными; более обоснованные данные могут быть получены на монокристаллических образцах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Нениш, Е. В. Сакер, Proc. Phys. Soc. 65, 149 (1952).
2. Steeb, K. Yürgensen, S. Mognun, Zs. Elektrochemie 61, 6, 763 (1957).
3. А. А. Кулиев, ДАН СССР 120, 6 (1958); Металлургия и металловедение 310, М. (1958).

4. Г. А. А х у н д о в, Диссертация (автореферат), Изд. АН АзССР (1958).
  5. З. Л. А л я р о в а, Диссертация (автореферат), Изд. АН АзССР (1958).
  6. Г. А. А х у н д о в и Г. Б. А б д у л л а е в, ДАН СССР 119, 2, 267 (1958).
  7. Н. К р е б s, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem. 265, 156 (1951).
  8. Е. В и л л и g, Proc. Phys. Soc. B65, 3, 216 (1952).
  9. М. А. Ф и л я н д и Е. И. С е м е н о в а, Свойства редких элементов, Металлургиздат (1953).
  10. А. Ф. И о ф ф е, Физика полупроводников, Изд. АН СССР (1957).
  11. R. G u d d e b a c k, H. D r i k a m e, J. Chem. Phys. 19, 6, 790 (1951).
  12. W. V o d s, P. F e n s h a m, Nature 1127, 12, 31 (1949).
  13. Е. Б э р р е r, Диффузия в твердых телах, ИЛ (1948).
  14. К. Н а u f f e, Reactionen in und an festen Stoffen, Berlin (1955).
  15. Б. И. Б о л т а к с, Б. Т. П л а ч е н о в, ЖТФ 27, 10, 2229 (1957).
  16. R. M o s s, Proc. Roy. Soc. 25, 22 (1876).
  17. C o n s t a b l e u. A. W a r d, Proc. Farad. Soc. 28, 497 (1932).
  18. Д. Н. Н а с л е д о в, Е. М. М а л ы ш е в, ЖТФ 15, 1/2, 42 (1945).
  19. V. G u d d e n, K. L e h o v e s, Zs. f. Naturforsch. 1, 9, 508 (1946).
  20. G. K i e n e l, Ann. d. Phys. 18, 1—2 (1955).
  21. С. М ö n c h, Ann. d. Phys. 14, 6/8, 363 (1954).
  22. Th. M o h r, Ann. d. Phys. 14, 6/8, 377 (1954).
  23. R. К е у s, Phys. Rev. 92, 3, 580 (1953).
  24. N. N a c h t r i e b, G. H a n d b e r, J. Chem. Phys. 23, 7, 1187 (1955).
  25. N. N a c h t r i e b, A. L a w s o n, J. Chem. Phys. 23, 7, 1193 (1955).
  26. Е. G r ü n e i s e n. Handb. d. Phys. Bd. 10, 32 стр., 48, 1926.
  27. Л. П а у л и н г, Природа химических связей, Госхимиздат (1947).
  28. G. D i e n e s, J. Appl. Phys. 23, 11, 1194 (1952).
  29. M. F e l d m a n, W. G o e d d e l, G. D i e n e s, W. G o s s e n, J. Appl. Phys. 23, 11, 1200 (1952).
  30. J. F i s c h e r, J. Appl. Phys. 22, 74 (1951).
  31. А. А. К у л и е в и Д. Н. Н а с л е д о в, ЖТФ 28, 2, 259 (1958)
  32. N. N a c h t r i e b u. G. H a n d l e r, Acta Metallurg. 2, 797 (1954).
-

## ГЛАВА IX

### ДИФФУЗИЯ В ОКИСЛАХ

#### § 1. Окисные полупроводники

Значительная часть окислов металлов обладает заметной электронной или дырочной проводимостью даже при умеренных температурах и поэтому может рассматриваться как полупроводниковые соединения. Типичными полупроводниковыми окислами с электронной проводимостью являются:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_3$ , а с дырочной проводимостью —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$ .

Некоторые полупроводниковые окислы по характеру проводимости амфотерны. Они могут иметь электронную и дырочную проводимость в зависимости от введенных примесей. Наиболее типичные среди них:  $\text{RnO}_2$ ,  $\text{Ir}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UO}_2$ .

Еще в 30-х годах, до того как идеализированные модели зонной теории твердого тела полностью монополизировали все наши представления об электронных процессах в кристаллах, Френкель [1], Вагнер [2—3], Шоттки [4] и др. достаточно убедительно показали, что в ионных кристаллах эти процессы связаны с недостатком или избытком ионов металла, что приводит соответственно к дырочной или электронной проводимости. Так в «дырочных полупроводниках» (рис. 139) катионная решетка содержит некоторое количество вакансий, а электрическая нейтральность решетки устанавливается возникновением такого же количества катионов более высокой валентности ( $\text{Ni}^{3+}$  в  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}_2\text{O}$  и др.). Движение дырок в таком кристалле происходит, например, путем обмена электронами между  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$ . Такая модель стро-

ения NiO и  $\text{Cu}_2\text{O}$  была подтверждена экспериментально химическим и рентгенографическим анализом (а в случае FeO также исследованием зависимости электропроводности от давления кислорода). Например, в случае  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 140) Вагнер [2] теоретически предсказал и затем

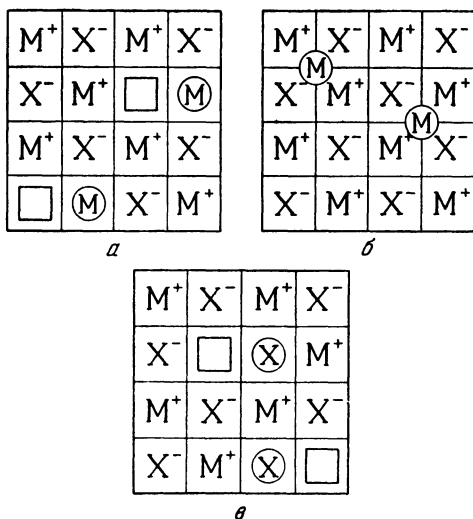


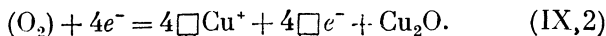
Рис. 139. Модель кристаллической решетки полупроводника.

*a* — с недостатком металлоида; *b* — с избытком металла; *в* — с недостатком металла.

экспериментально подтвердил, что должна иметь место следующая зависимость электропроводности  $\sigma$  от давления кислорода:

$$\sigma = \text{const } P_{\text{O}_2}^{1/8}. \quad (\text{IX}, 1)$$

Такая зависимость вытекает из того, что каждая молекула кислорода, адсорбированная на поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$ , вызывает миграцию к себе 4 ионов  $\text{Cu}^+$  и 4 электронов, что приводит к образованию в катонной решетке 4 вакансий и 4 дырок (электронных вакансий). Эта реакция может быть записана в виде



Применяя закон действующих масс, получаем

$$\frac{P_{O_2}}{c_{\square Cu}^4 + c_{\square e}^4} = \text{const} \quad (\text{IX},3)$$

( $c$  — концентрация ионов). Так как концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  и связанных электронов фактически постоянны, то

$$c_{\square Cu^+} = c_{\square e^-} = \text{const } P_{O_2}^{1/8}. \quad (\text{IX},4)$$

Экспериментально было обнаружено, что

$$\sigma = \text{const } P_{O_2}^{1/7}, \quad (\text{IX},5)$$

что достаточно хорошо совпадает с (IX,4).

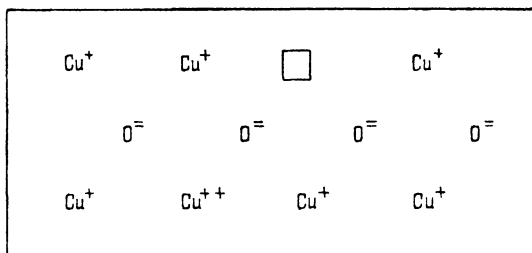
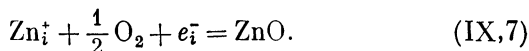
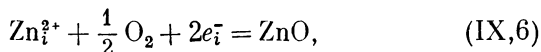


Рис. 140. Закись меди в качестве примера дырочного полупроводника с недостатком металла.

Другой класс окисных полупроводников, обладающих электронной проводимостью, характеризуется наличием избыточных ионов металла в междуузлиях. Представителем этого класса полупроводников является окись цинка  $\text{ZnO}$  (рис. 141). При прогреве кристаллов  $\text{ZnO}$  в атмосфере кислорода происходит процесс связывания кислородом избыточного цинка по одной из реакций:



Воспользовавшись законом действующих масс, нетрудно определить зависимость электропроводности от давления кислорода аналогично тому, как это было сделано выше для  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Если имеет место реакция (IX,6), то

$\sigma = \text{const } P_{\text{O}_2}^{-1/6}$  для реакции (IX,7)  $\sigma = \text{const } P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ . Опыты Баумбаха и Вагнера [8] показали, что при высоких температурах выполняется соотношение

$$\sigma = \text{const } P_{\text{O}_2}^{-1/4,3}. \quad (\text{IX},8)$$

Исследования процессов диффузии в окислах предпринимались, чтобы выяснить механизм их образования и механизм возникновения электронной и дырочной проводимости в них, а также с целью разработки технологии изготовления некоторых полупроводниковых приборов. Ниже излагаются результаты исследования самодиффузии и диффузии примесей в бинарных и тройных окисных полупроводниковых соединениях.

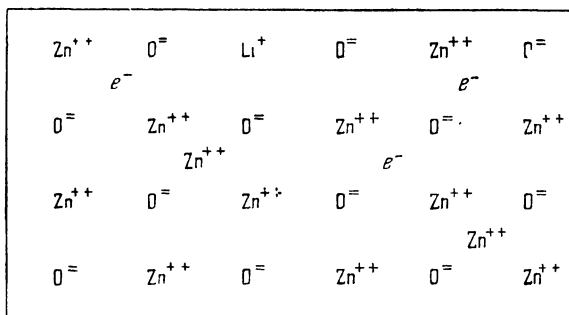


Рис. 141. Схема расположения ионов в окиси цинка.

мости в них, а также с целью разработки технологии изготовления некоторых полупроводниковых приборов. Ниже излагаются результаты исследования самодиффузии и диффузии примесей в бинарных и тройных окисных полупроводниковых соединениях.

## § 2. Диффузия в закиси меди

Диффузия и механизм образования закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  были недавно исследованы В. Муром и Б. Зеликсоном [9] с помощью радиоактивного изотопа  $\text{Cu-64}$ . Они подтвердили, что образование  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит путем диффузии через тонкую окисную пленку ионов меди к границе раздела с кислородом. Достигшие посредством диффузии поверхности раздела ионы меди занимают соседние места с адсорбированными ионами кислорода, что ведет к образованию нового слоя окисла. Измерения коэффициента самодиффузии меди в интервале температур  $800-1050^\circ \text{C}$



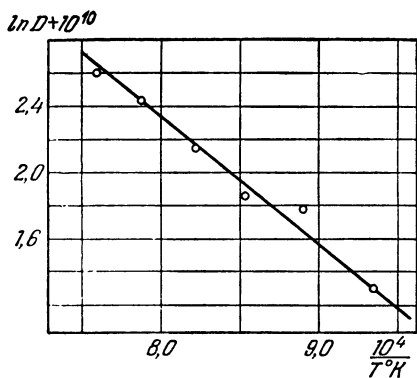


Рис. 142. Температурная зависимость коэффициента диффузии меди в закиси меди [9].

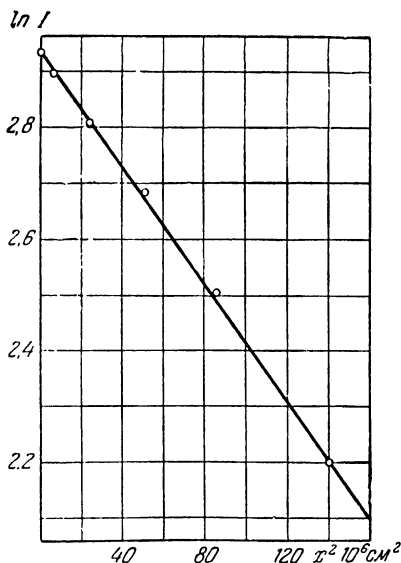


Рис. 143. Распределение радиоактивной меди в  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Радиоактивная медь наносилась на медную пластинку, подвергнутую последующему окислению [9].

(рис. 142) привели к следующей температурной зависимости:

$$D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}} = 0,0436 \exp \times \left( -\frac{36\,100}{RT} \right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

При этом такие данные были получены как при обычной методике измерения коэффициента диффузии (нанесение тонкой пленки меди на образец  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), так и при нанесении радиоактивной меди на поверхность медной пластинки с последующим ее окислением (рис. 143).

Сопоставление этих данных с формулой Верта — Зинера (см. гл. II), если принять для  $d$  значение  $3 \cdot 05 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , приводит к следующим значениям энтропии и теплоты активации:

$$\begin{aligned} \Delta S &= -2,1 \pm \\ &\pm 2,0 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}, \\ \Delta H^* &= 33,8 \pm \\ &\pm 2,5 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

Следует также указать, что полученное значение для коэффициента диффузии  $D$  при  $1000^\circ \text{ C}$  хорошо совпадает со значением, вычисленным по соотно-

шению Эйнштейна, которое здесь запишем в форме

$$D = \frac{kT\sigma\tau}{e^2N},$$

где  $\sigma$  — проводимость,  $\tau$  — число переноса ионов  $\text{Cu}^+$ , а  $N$  — концентрация ионов  $\text{Cu}^+$  в окисле. В соответствии с экспериментальными данными здесь  $\sigma = 4,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\tau = 4 \cdot 10^{-4}$ ,  $N = 5,05 \cdot 10^{22}$ . Это дает для  $D$  значение  $2,6 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ , что хорошо совпадает со значением  $2,8 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ , полученным на опыте. Константа параболического закона окисления, вычисленная из графика рис. 144, имеет следующее значение:

$$k \cong 0,15 \exp\left(-\frac{36\,100}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

На рис. 145 приведены графические данные, характеризующие изменение толщины слоя закисы меди в процессе окисления при различных температурах. Хауффе [5] приводит несколько отличные данные для температурной зависимости коэффициента самодиффузии меди в  $\text{Cu}_2\text{O}$ :

$$D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}} = 0,12 \exp \times \left(-\frac{37\,800}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

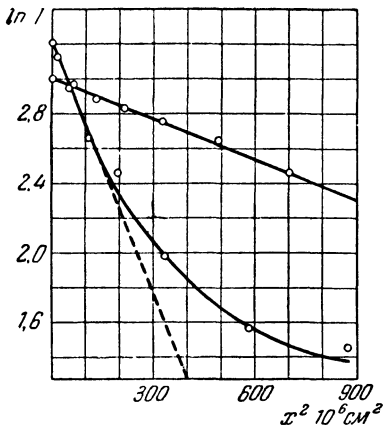


Рис. 144. Распределение радиоактивной меди в закисы меди в опытах Мура и Зеликсона [9] для двух серий образцов. Радиоактивная медь наносилась на пластинку  $\text{Cu}_2\text{O}$  до окисления.

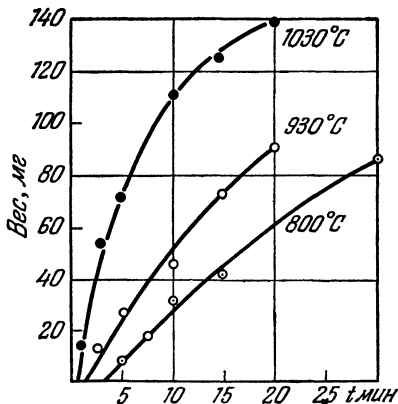


Рис. 145. Изменение толщины слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  в процессе окисления в зависимости от температуры и времени [13].

Самодиффузия ионов кислорода  $O^{2-}$  в  $Cu_2O$ , вероятно, очень низка из-за больших размеров этих анионов ( $r_{O^{2-}} = 1,36 \text{ \AA}$ ), близких к межатомным расстояниям в  $Cu_2O$  ( $d = 1,82 \text{ \AA}$ ). Однако достоверных экспериментальных данных о самодиффузии анионов кислорода в  $Cu_2O$  до сих пор не получено.

Рядом авторов [10—12] исследовалась структура (состав) окисных слоев, возникающих при прогреве меди на воздухе или в атмосфере кислорода. Основной результат этих исследований сводится к тому, что на воздухе или в атмосфере кислорода вплоть до  $200^\circ \text{C}$  возникают слои закиси меди  $Cu_2O$ , в то время как выше  $600^\circ \text{C}$  образуются слои окиси меди  $CuO$ . В промежуточной области температур возникает новый тип окисла ( $CuO'$ ), который рассматривается как смесь закиси и окиси меди ( $Cu_2O$  и  $CuO$ ).

Результаты этих исследований были в последнее время подтверждены также Дикситом и Агаши [13], которые изучали окислы меди, образованные на полированных медных блоках, прогревавшихся на воздухе в интервале температур  $150—1030^\circ \text{C}$ . Электронографические исследования показали, что при низких температурах и ограниченных временах прогрева возникают лишь малые кристаллиты  $Cu_2O$ . По мере возрастания температуры и времени размеры этих кристаллитов увеличиваются и на электронограмме возникают резкие кольца. При дальнейшем увеличении времени и температуры кристаллиты становятся ориентированными в плоскости (110), параллельной плоскости окисления меди. При последующем увеличении времени нагрева часть атомов кислорода проникает в кристаллиты  $Cu_2O$ , образуя твердые растворы. При этом вначале решетка  $Cu_2O$  растягивается, затем она быстро перестраивается в решетку  $CuO$ , удерживая ориентацию, имевшую место до перестройки. На этой стадии окисления на электронограмме одновременно обнаруживаются кольца  $Cu_2O$  и  $CuO$ . Относительная интенсивность колец этих окислов резко меняется со временем и температурой. При этом интенсивность колец  $Cu_2O$  убывает, а  $CuO$  — возрастает. С дальнейшим ростом температуры и времени электронограмма показывает наличие лишь колец  $CuO$ . Затем начинается разориентировка кристаллов, и при  $750^\circ \text{C}$  под слоем  $CuO$  начинает возникать слой  $Cu_2O$ .

Возникновение этого слоя связано с нестабильностью кристаллитов  $\text{CuO}$ . Со временем и температурой толщина слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  возрастает (см. рис. 145), в то время как толщина слоя  $\text{CuO}$  остается постоянной.

В работе [13] исследовались также электропроводность и характер выпрямления электрического тока в зависимости от толщины и состава окисных слоев. Установлено, что слой  $\text{CuO}$  слабо выпрямляет электрический ток, причем в обратную сторону по сравнению с  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 146).

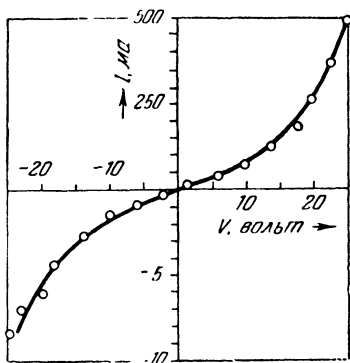


Рис. 146. Выпрямление электрического тока окисными слоями меди [13].

А. Андриевский с сотрудниками [14—15], изучавшие диффузию некоторых примесей в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , обнаружили, что примеси  $\text{Ag}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$  хорошо диффундируют с  $\text{Cu}_2\text{O}$ , проникая за несколько часов на заметную глубину. Однако численных данных о коэффициентах диффузии в их работе не приводится.

### § 3. Самодиффузия цинка в окиси цинка

Самодиффузия  $\text{Zn}$  в  $\text{ZnO}$  исследовалась рядом авторов [16—18] в широкой области температур. По данным Линднера [16], изучавшего самодиффузию  $\text{Zn}$  на спеченных поликристаллических образцах  $\text{ZnO}$  (рис. 147), температурная зависимость коэффициента самодиффузии соответствует формуле

$$D_{\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}} = 1,3 \exp\left(-\frac{73\,700}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

В то же время константа параболического закона скорости роста изменяется значительно медленнее с температурой

$$k = 3,8 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{29\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Для выяснения причин такого резкого различия в энергии активации для самодиффузии и скорости окисления

Секко и Мур [18] предприняли повторное исследование самодиффузии и процесса обмена атомов Zn на монокри-

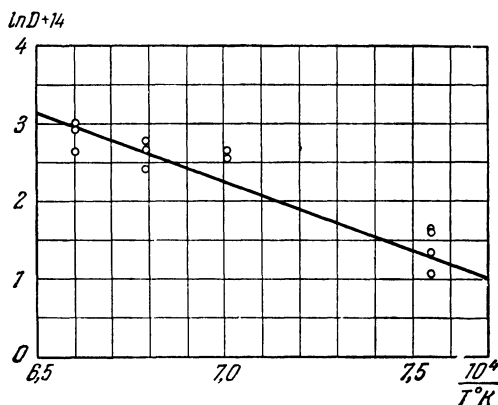


Рис. 147. Самодиффузия Zn в поликристаллических образцах ZnO [16].

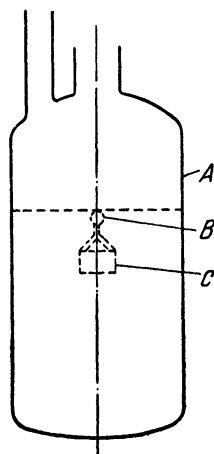
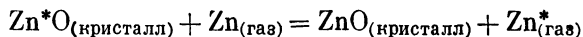


Рис. 148. Сосуд для изучения самодиффузии и обмена Zn в ZnO [18].

A — кварцевый сосуд;  
B — подвеска, C — кварцевая чашечка с окисью цинка.

сталлических образцах ZnO. С этой целью радиоактивные кристаллы ZnO (полученные окислением радиоактивного цинка) помещались в кварцевую чашечку, которая в свою очередь находилась в сосуде, на дне которого имелось определенное (взвешенное) количество неактивного цинка (рис. 148). После откачки воздуха (до давления  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.) сосуд запаивался и помещался для прогрева в электрическую печь с регулируемой температурой. Во время прогрева происходила обменная реакция между атомами цинка в кристалле ZnO ( $Zn^*$ ) и атомами цинка, испарявшимися из находившегося на дне сосуда неактивного металла ( $Zn$ ). Эта обменная реакция



могла быть определена количественно путем взвешивания компонент кристаллов ZnO. Из этих данных оценивался также коэффициент самодиффузии цинка.

На рис. 149 приводится график зависимости коэффициента самодиффузии от температуры. В соответствии с этим графиком

$$D_{\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}} = 4,8 \exp\left(-\frac{73\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Было также установлено, что коэффициент самодиффузии возрастает с увеличением давления паров Zn (рис. 150). Эта зависимость может

быть выражена формулой  $lg p_{\text{Zn}}^2$

$$D = ap_{\text{Zn}}^{0,65}.$$

Такая зависимость (точнее,  $D \sim p_{\text{Zn}}^{0,5}$ ) может

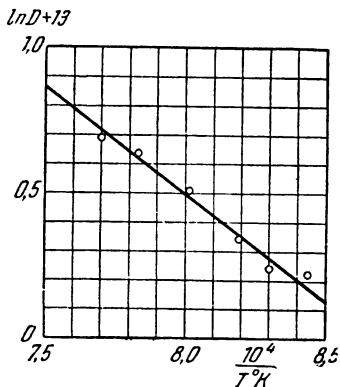


Рис. 149. Самодиффузия Zn в монокристаллических образцах ZnO [18].

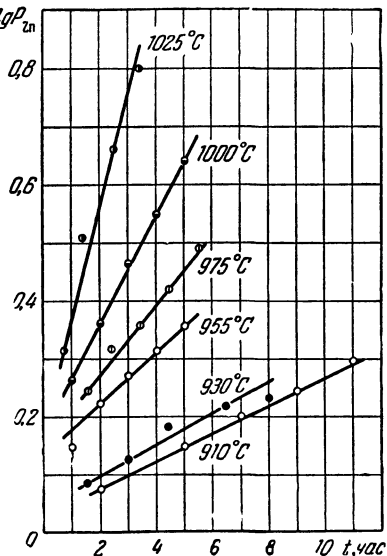
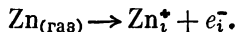


Рис. 150. Логарифмический график, показывающий относительную долю обмена радиоактивных и не-радиоактивных атомов цинка как функцию времени при различных температурах (давление паров цинка 1 атм).

иметь место, если цинк перемещается по междоузлиям кристаллической решетки ZnO в виде однократно заряженных положительных ионов  $\text{Zn}_i^+$ . Действительно, образование ионов  $\text{Zn}_i^+$  происходит вследствие растворения цинка из газовой фазы



Воспользовавшись законом действующих масс

$$\frac{p_{\text{Zn}}}{N_{\text{Zn}_i} + N_{e^-}} = \text{const},$$

получаем следующую зависимость для концентрации в междоузлиях:

$$N_{\text{Zn}^+} = N_{e^-} = \text{const } p_{\text{Zn}}^{1/2}.$$

Отсюда  $f_i$  — доля растворенных в междоузлиях ионов  $\text{Zn}_i^+$  — как функция температуры и давления паров цинка может быть выражена формулой

$$f_i = p_{\text{Zn}}^{0,5} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{2RT}\right); \quad (\text{IX},9)$$

здесь  $\Delta G_0$  — свободная энергия образования такого дефекта (см. гл. II).

С другой стороны, коэффициент самодиффузии в этом случае является функцией концентрации междоузельных ионов и их подвижности. При малой концентрации, когда можно пренебречь взаимодействием между ионами в междоузлиях, коэффициент самодиффузии  $D_{\text{сд}}$  можно выразить в виде произведения:

$$D_{\text{сд}} = f_i D_i. \quad (\text{IX},10)$$

Здесь  $D_i$  — термодинамическая величина, отнесенная к  $\Delta G_i$ , свободной энергии активации для элементарного процесса перескока. В рассматриваемом случае в соответствии с формулой Верта — Зинера (см. гл. III)

$$D_{\text{сд}} = f_i D_i = p_{\text{Zn}}^{0,5} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{2RT}\right) \frac{kT}{h} d^2 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (\text{IX},11)$$

что и приводит к упомянутой выше зависимости коэффициента самодиффузии от давления паров цинка.

В работе [18] независимыми опытами определялось также влияние давления паров Zn на состав кристаллов ZnO. При этом можно было вычислить величину  $f_i$  при атмосферном давлении. Оказалось, что  $f_i = 1,2 \cdot 10^2 \times \exp(-32\,000/RT)$ . Если воспользоваться полученным на опыте значением  $D_{\text{сд}}$ , то в соответствии с формулой (IX,10) получаем для  $D_i$  следующее значение:

$$D_i = 4,0 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{41\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

что хорошо согласуется со значением  $D_i$ , установленным из опытов по окрашиванию кристаллов  $ZnO$  в парах  $Zn$  [18]:

$$D_i = 1,5 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{39\,000 \pm 6000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Скорость роста слоя  $ZnO$  при окислении цинка определяется скоростью самодиффузии междоузельных ионов  $Zn_i^+$  через окисел; она будет также существенно зависеть от концентрации примесей: например, если к цинку добавить небольшое количество алюминия, то трехвалентные ионы алюминия будут вытеснять из окиси часть двухвалентных ионов цинка и тем самым будут уменьшать количество ионов цинка в междоузлиях  $ZnO$ . Поскольку при этом уменьшится поток подвижных частиц цинка, лимитирующих скорость окисления, то реакция окисления замедлится. Напротив, при введении ионов металла с меньшей валентностью (например, ионов  $Li^+$ ) число междоузельных ионов  $Zn_i^+$  увеличится, а следовательно, возрастает и скорость окисления. Таким образом, вводя небольшие добавки в  $ZnO$  (или  $Zn$ ), можно ускорять или замедлять скорость роста соединения  $ZnO$  при реакции окисления цинка. Такое же влияние примесей на скорость роста окисных слоев следует ожидать и для других металлов, образующих полупроводниковые окислы с электронным характером проводимости. Если образующийся окисел обладает дырочной проводимостью, то должна наблюдаться обратная зависимость: добавки примесей металлов с меньшей валентностью, чем у основного металла должны увеличивать, а с большей валентностью — уменьшать скорость окисления. Экспериментальные исследования последних лет качественно подтвердили описанную зависимость [19].

#### § 4. Самодиффузия в окислах группы железа

Самодиффузия железа в окислах железа была исследована Линднером [20] и Химелем, Мелом и Бирченолом [21]. Они показали, что температурная зависимость коэффициентов самодиффузии здесь может быть выражена



следующими уравнениями:

$$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}} = 0,118 \exp\left(-\frac{29\,700}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,2 \exp\left(-\frac{55\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3} = 4,0 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{112\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

В табл. 31 данные для энергии активации сопоставляются со значениями плотности, температуры плавления и энергии образования этих трех окислов железа.

Таблица 31

Окисел	Энергия активации, кал/моль	Плотность, г·см <sup>-3</sup>	Температура плав., °С	Энергия образования, кал/моль
FeO	29 700	5,7	1420	64 500
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	55 000	5,2—5,1	1550—1590	266 500
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112 000	5,4—5,1	1565	195 200

Из этой таблицы видно, что большей энергии активации при самодиффузии железа в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с FeO соответствует также бóльшая температура плавления и теплота образования окисла Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В противоположность этому для магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наблюдается меньшее значение энергии активации при самодиффузии железа, в то время как температура плавления и теплота образования этого окисла значительно выше, нежели для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это расхождение связано со специфической (шпинельной) структурой окисла Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (см. § 6).

Приведенная выше температурная зависимость коэффициента самодиффузии Fe в FeO была подтверждена также исследованиями Картера и Ричардсона [22], согласно которым

$$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}} = 0,014 \exp\left(-\frac{30\,200}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}$$

с вероятной погрешностью для энергии активации  $\pm 1,8\%$  и для  $D_0 \approx 25\%$ .

Исследования кинетики роста окисных пленок на железе показали, что в то время как  $\text{FeO}$  растет за счет диффузии ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в значительной степени, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  полностью растут за счет диффузии ионов кислорода. Однако количественных измерений коэффициента диффузии кислорода в этих окислах не производилось.

В работе [22] исследовалась также самодиффузия кобальта в  $\text{CoO}$ , как функция температуры и давления кислорода. Оказалось, что при постоянной температуре коэффициент самодиффузии пропорционален давлению  $P_{\text{O}_2}^\alpha$ , где  $\alpha < 1$ , и убывает с ростом температуры, как это видно из следующих данных:

$$\text{при } 1000^\circ D = 2,9 \cdot 10^{-9} p_{\text{O}_2}^{0,35} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$\text{» } 1150^\circ D = 9,0 \cdot 10^{-9} p_{\text{O}_2}^{0,3} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$\text{» } 1350^\circ D = 5,1 \cdot 10^{-8} p_{\text{O}_2}^{0,28} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

При давлении кислорода в 1 атм температурная зависимость коэффициента самодиффузии  $\text{Co}$  в  $\text{CoO}$  хорошо укладывается в формулу

$$D_{\text{Co} \rightarrow \text{CoO}} = 2,15 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{34500}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Вагнер и Кох [23] нашли, что и электропроводность  $\text{CoO}$  возрастает с изменением давления кислорода при  $1000^\circ \text{C}$  пропорционально  $p_{\text{O}_2}^{-0,23}$ .

Предполагается, что диффузия кобальта в  $\text{CoO}$  происходит по катионным вакансиям. При этом ионы кобальта могут связываться с вакансиями, образуя комплексы  $\text{Co}^{3+} \square$ . Однако, если бы эти вакансии были полностью диссоциированы то, как это следует из [22], концентрация их, а следовательно, и коэффициент диффузии кобальта должны были бы изменяться с давлением кислорода пропорционально  $p_{\text{O}_2}^{1/6}$ . Напротив, если бы вакансии были полностью связаны в комплексы, то концентрация их с давлением кислорода должна была бы возрастать пропорционально  $p_{\text{O}_2}^{1/2}$ . Приведенные здесь экспериментальные данные для зависимости коэффициента диффузии  $\text{Co}$  в  $\text{CoO}$

от давления кислорода, а также данные для электропроводности этого соединения показывают, что в  $\text{CoO}$ , вероятно, имеет место частичная ассоциация вакансий в комплексы, что и приводит к частичному уменьшению коэффициента самодиффузии.

Линднер и Акерстром [24] исследовали самодиффузию  $\text{Ni}$  и  $\text{Cr}$  в окислах  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  соответственно. Для  $\text{Cr}$

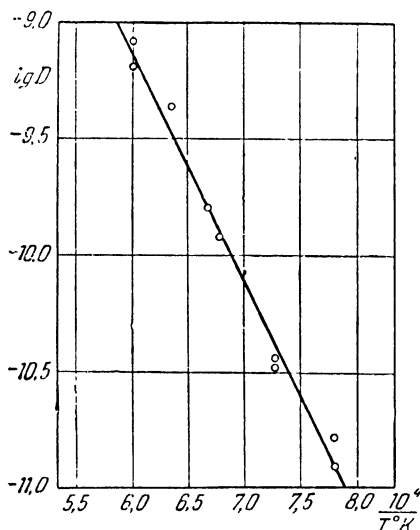


Рис. 151. Самодиффузия никеля в поликристаллических и монокристаллических слитках  $\text{NiO}$  [24].

○ — поликристаллический  $\text{NiO}$ ; ⊙ — монокристаллический  $\text{NiO}$ .

измерения были выполнены в интервале  $1000\text{--}1350^\circ\text{C}$  и привели к следующей зависимости:

$$D_{\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3} = 4 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{100\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Для  $\text{Ni}$  измерения, выполнявшиеся в температурном интервале  $1140\text{--}1400^\circ\text{C}$ , показали, что

$$D_{\text{Ni} \rightarrow \text{NiO}} = 2,8 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{119\,500}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Мун Тейк Шим и Мур [25] исследовали диффузию Ni в поликристаллических и монокристаллических образцах окиси никеля. В обоих случаях были получены близко совпадающие результаты (рис. 151), а именно:

$$D = 5 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{44200}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек} - \text{для поликристаллических образцов,}$$

$$D = 3,9 \exp\left(-\frac{44200}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек} - \text{для монокристаллических образцов NiO.}$$

В работе [25] была также определена константа параболического закона скорости окисления никеля. При давлении кислорода в 0,1 атм оказалось возможным выразить эту константу  $k$  в виде

$$k = 3,8 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{41200}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

При 1000°С и давлении кислорода в 0,2 атм отношение константы роста  $k$  и коэффициента диффузии  $D$   $k/D$  оказалось равным 2,8, что близко к теоретическому значению 2.

## § 5. Диффузия в других окислах

В. Извеков и К. Горбунова [26] исследовали с помощью радиоактивного изотопа Fe-59 диффузию железа в корунде ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и рутиле ( $\text{TiO}_2$ ). Измерения коэффициентов диффузии производились в широком интервале температур двумя методами: снятием слоев и абсорбционным (см. гл. V). В табл. 32 суммированы данные для диффузионных параметров, полученных в этой работе. Как указывают авторы [26], абсорбционные измерения, вероятно, характеризуют процесс одновременной диффузии как в объеме, так и по границам зерен.

Из других окислов, в которых исследовалась диффузия, следует указать еще на MgO, PbO, SnO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> и BaO. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии Mg в MgO, Pb в PbO, Sn в SnO<sub>2</sub> и Ba и BaTiO<sub>3</sub>

удовлетворяет следующим уравнениям:

$$D_{Mg \rightarrow MgO} = 0,249 \exp\left(-\frac{79\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{Pb \rightarrow PbO} = 10^5 \exp\left(-\frac{66\,600}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{Sn \rightarrow SnO_2} = 10^7 \exp\left(-\frac{126\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{Ba \rightarrow BaTiO_3} = 0,8 \exp\left(-\frac{89\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Наиболее детально исследованы процессы диффузии бария в окиси бария BaO. Как известно, BaO является одним

Т а б л и ц а 32

Диффундирующий элемент	Окисел	Среда отжига и температура, °С	Метод снятия слоев				Абсорбц. мет.	
			объемная диффузия		граничная диффузия		Q, ккал/моль	D <sub>0</sub> , см <sup>2</sup> /сек
			Q, ккал/моль	D <sub>0</sub> , см <sup>2</sup> /сек	Q, ккал/моль	D <sub>0</sub> , см <sup>2</sup> /сек		
Fe	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	Вакуум (900—1100)	27,6	9,2 · 10 <sup>-8</sup>	11,0	1,37 · 10 <sup>-8</sup>	—	—
Fe	TiO <sub>2</sub> (рутил)	Атм. возд. (800—1000)	55,0	2 · 10 <sup>-2</sup>	12,6	1,1 · 10 <sup>-8</sup>	34,0	1,73 · 10 <sup>-5</sup>
Fe	TiO <sub>2</sub> (рутил)	Вакуум (770—1000)	55,4	1,9 · 10 <sup>-1</sup>	13,8	6,2 · 10 <sup>-6</sup>	34,0	2,7 · 10 <sup>-4</sup>

из основных материалов для изготовления катодов в электронных лампах, и исследования процессов диффузии предпринимались главным образом с целью получения необходимых данных для интерпретации результатов опытов по термоэлектронной эмиссии. Особо следует здесь остановиться на работе Редингтона [27], исследовавшего с помощью радиоактивного изотопа Ba-140 объемную и поверхностную диффузию Ba в BaO, а также влияние электрического поля на диффузию Ba в BaO.

Результаты исследования объемной диффузии указали на наличие двух температурных областей диффузии: высокотемпературной (от 1350 до 1500° С) и низкотемпера-

турной (от 600 до 1350° С). В этих областях наблюдается не только разная температурная зависимость коэффициентов диффузии (рис. 152—154), но также и разный характер распределения бария в диффузионном слое (рис. 155).

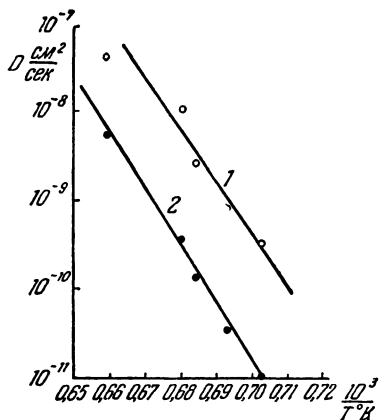


Рис. 152. Температурная зависимость коэффициента диффузии Ba в BaO в высокотемпературной области [27].

1 — диффузия в объеме; 2 — диффузия вблизи поверхности.

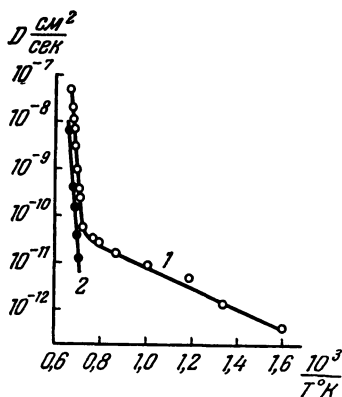


Рис. 153. Температурная зависимость коэффициента диффузии Ba в BaO [27].

1 — диффузия без переноса заряда; 2 — диффузия с переносом заряда.

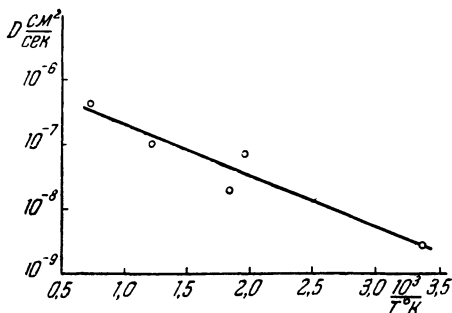


Рис. 154. Температурная зависимость коэффициента поверхностной диффузии Ba в BaO [27].

При этом в высокотемпературной области имеют место два коэффициента диффузии: более низкий вблизи поверхности и более высокий в глубине.

В табл. 33 приводятся данные для диффузионных параметров объемной диффузии в разных температурных областях, а также и для поверхностной диффузии.

Т а б л и ц а 33

Область	Тип диффузии	$Q$ , эв	$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек
Высокотемпературная	Глубоко внутрь кристалла	11 ± 2,2	10 <sup>(29±7)</sup>
Высокотемпературная	Вблизи поверхности (с переносом заряда)	12 ± 2,3	10 <sup>(31±8)</sup>
Низкотемпературная	Глубоко внутрь кристалла	0,44 ± 0,03	10 <sup>-(9±1)</sup>
Низкотемпературная	Глубоко внутрь кристалла	0,5 ± 0,05	3 · 10 <sup>-(6±1)</sup>
Для кристаллов, закаленных от 1460° С	Вблизи поверхности (с переносом заряда)	0,3 ± 0,05	3 · 10 <sup>-(10±1)</sup>
	Поверхностная диффузия	0,16 ± 0,03	10 <sup>-(6±1)</sup>

Для объяснения полученных данных была также исследована подвижность ионов Ва в ВаО, которая измерялась при 550° К (измерения при более высоких температурах привели к неоднозначным результатам). Результаты влияния постоянного поля на измерения распределения концентрации Ва в ВаО для двух образцов приводятся на рис. 156. Первый пик на этих кривых, по мнению автора [27], вызван ионами La-140, являющимися дочерним продуктом Ва-140; второй пик обусловлен ионами бария. Подвижность определялась по местоположению пика, а по полуширине пика вычислялся коэффициент диффузии. Электрический заряд, переносимый диффундировавшим барием, вычисленный из соотношения Эйнштейна для случая диффузии вблизи поверхности, оказался равным  $1,7 \pm 0,3$  заряда электрона. Из этих опытов было найдено, что при 550° С  $D = 1,7 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек, а  $u_i = 5,9 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/в · сек.

Анализ полученных данных показывает, что диффузия Ва в ВаО обусловлена двумя механизмами: переме-

щением нейтральных и заряженных дефектов. Концентрация этих дефектов обратимо изменяется с температурой и может быть заморожена при закалке. Редингтон полагает, что нейтральными дефектами здесь являются

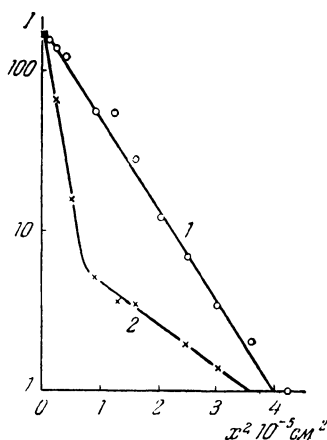


Рис. 155. Концентрационные кривые распределения Ва в ВаО [27].

*I* — число отсчетов счетчика; 1 — низкотемпературная область; 2 — высокотемпературная область.

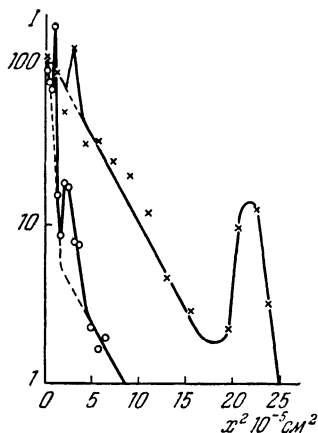


Рис. 156. Концентрационные кривые Ва в ВаО при диффузии в поле постоянного тока для двух образцов [27].

*I* — число отсчетов счетчика.

атомы Ва в междоузлиях, в то время как вакансии изпод Ва выступают как заряженные дефекты. В этих опытах радиоактивный барий испарялся на кристалл ВаО в виде тонкой пленки и поэтому не вносил существенных изменений в концентрацию междоузельных атомов.

Температурную зависимость в высокотемпературной области можно связать с энергией образования междоузельного атома Ва и вакансии. Если, как это было сделано в гл. II, обозначить через  $\Delta H_v$  энергию образования такой пары, а через  $\Delta H_s$  — энергию активации для переноса, то коэффициент диффузии в высокотемпературной области можно описать выражением

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{\Delta H_v + \Delta H_s}{RT} \right),$$



Отсюда в соответствии с данными табл. 33  $\Delta H_v = (23 \pm 5)$  эв. Энергия активации для движения промежуточного атома в междоузлии равна  $(0,44 \pm 0,03)$  эв, а для движения вакансии  $(0,3 \pm 0,05)$  эв.

### § 6. Самодиффузия катионов и механизм образования шпинелей при реакции в твердом состоянии

Тройные окисные соединения со структурой шпинелей представляют собой очень важный класс полупроводниковых веществ, обладающих специфическими магнитными свойствами: большая часть этих окислов является ферромагнетиками или антиферромагнетиками и используется

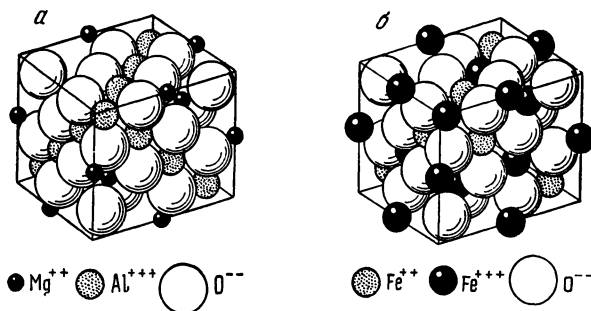


Рис. 157. Структура шпинелей.

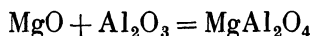
*a* — нормальная, *b* — обратная.

в технике в качестве магнитных материалов для создания специальных высокочастотных элементов радиотехнических схем. Изучение механизма образования таких окислов и процессов диффузии в них является достаточно актуальной задачей физики полупроводников.

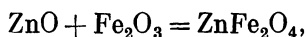
Общая структурная формула шпинелей (рис. 157) может быть записана в виде  $XY_2O_4$ , где X — двух- или четырехвалентные ионы металла, Y — трех- или двухвалентные ионы металла. В соответствии с этим различают «2—3» шпинели и «4—2» шпинели или соответственно нормальные шпинели и обратные шпинели. В каждом случае ионы кислорода образуют плотно упакованную кубическую решетку с 32 ионами в элементарной ячейке. В пустотах ме-

жду ними размещаются ионы металлов — катионы. При этом различают октаэдрические пустоты (32) и тетраэдрические пустоты (64). Первые несколько больше, чем вторые. В нормальных шпинелях 8 из 64 тетраэдрических пустот заняты X-ионами, а 16 из 32 октаэдрических пустот заняты Y-ионами. В обратных шпинелях X-ионы занимают октаэдрические пустоты, а Y-ионы — тетраэдрические пустоты.

Двойные окислы со структурой шпинели могут быть получены при высокотемпературном прогреве спрессованных поликристаллических образцов исходных окислов, например окислов MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



или окислов ZnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



при этом реакция происходит здесь в твердой фазе. В 1936 г. К. Вагнер [28] высказал предположение, что механизм

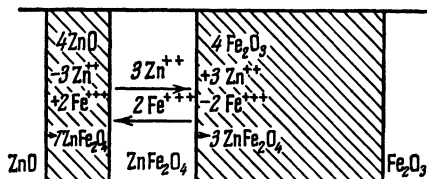


Рис. 158. Иллюстрация к механизму образования шпинели ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при реакции в твердой фазе окислов ZnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28].

образования шпинелей при реакции в твердом состоянии обуславливается диффузией в противоположных направлениях обоих катионов через пограничный слой двух окислов (рис. 158), в то время как ионы кислорода остаются неподвижными. Измерения коэффициентов самодиффузии катионов в шпинелях в сочетании с исследованиями скорости образования шпинелей при реакции в твердом состоянии, которые были выполнены за последние годы, полностью подтвердили гипотезу Вагнера. Ниже приводятся данные о коэффициентах самодиффузии катионов в шпинелях и описываются отдельные опыты, которые

были поставлены для выяснения механизма образования шпинелей.

Исследования самодиффузии Zn и Fe в шпинели  $ZnFe_2O_4$  (рис. 159) показали, что энергия активации примерно одинакова для обоих ионов, но  $D_0$  несколько больше для ионов  $Fe^{3+}$  [29]. Большой разброс экспериментальных данных для Fe, вероятно, обуславливается большой

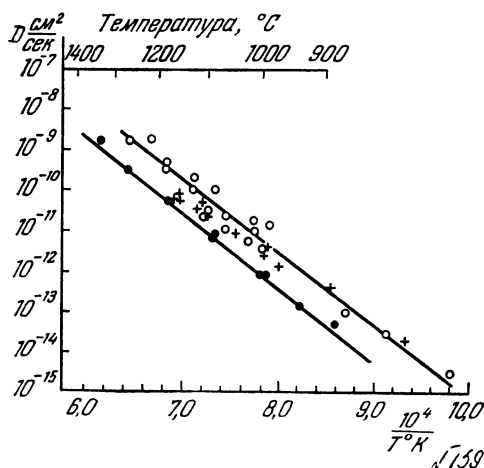


Рис. 159. Самодиффузия Zn и Fe в шпинели  $ZnFe_2O_4$  [29].

○ —  $D_{Fe^{+++}}$ ; + —  $D_{ZnO+Fe_2O_3}$ ; ● —  $D_{Zn^{++}}$ .

концентрационной зависимостью коэффициента диффузии железа в этой шпинели.

На рис. 159 нанесены также данные для скорости обмена между ионами железа и цинка при образовании  $ZnFe_2O_4$ . Эти данные располагаются между значениями коэффициентов самодиффузии железа и цинка, что находится в качественном согласии с вагнеровским механизмом образования шпинели, при котором диффузионные потоки ионов  $Zn^{++}$  и  $Fe^{+++}$  направлены навстречу друг другу.

Р. Линднер и А. Акерштром [24] исследовали в широком интервале температур самодиффузию катионов в  $NiCr_2O_4$ ,  $ZnCr_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$  и  $ZnAl_2O_4$ . Самодиффузия  $Ni^{2+}$

и  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  была исследована в интервале температур  $1130\text{--}1450^\circ\text{C}$  и  $930\text{--}1400^\circ\text{C}$  соответственно. При этом были получены следующие результаты (рис. 160):

$$D_{\text{Ni} \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4} = 0,85 \exp\left(-\frac{74\,600}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Cr} \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4} = 0,74 \exp\left(-\frac{72\,500}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в шпинели  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (рис. 161) может

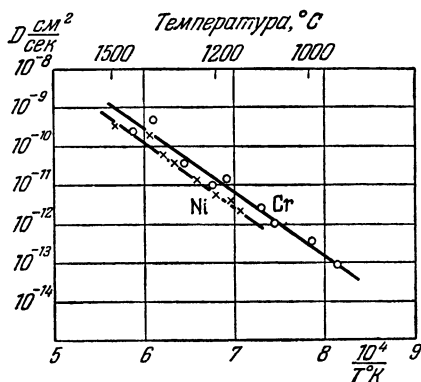


Рис. 160. Самодиффузия Ni и Cr в шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  [24].

быть выражена следующими уравнениями:

$$D_{\text{Zn} \rightarrow \text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 60 \exp\left(-\frac{85\,500}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Cr} \rightarrow \text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 8,5 \exp\left(-\frac{81\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Коэффициент самодиффузии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в этом случае на несколько десятков процентов выше (рис. 161). То же наблюдалось и для диффузии железа в  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  при наличии избытка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В шпинелях  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (рис. 162) и  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  были изменены коэффициенты диффузии  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Полученные

при этом данные удовлетворяют следующим температурным зависимостям:

$$D_{Zn \rightarrow ZnAl_2O_4} = 2,5 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{78\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{Ni \rightarrow NiAl_2O_4} = 3,0 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{55\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Д. Игнатов, И. Белокурова и И. Белянкин [30] исследовали процессы диффузии Fe и Cr в шпинелях  $NiCr_2O_4$

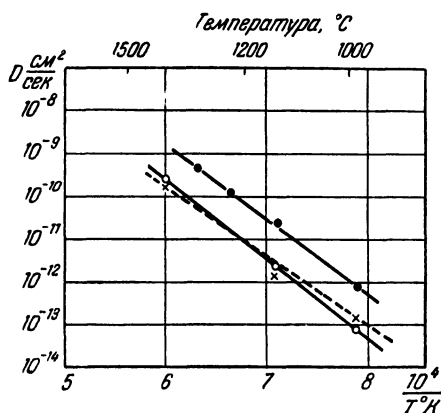


Рис. 161. Самодиффузия Zn и Cr в шпинели  $ZnCr_2O_4$  [24].

○ — Zn, × — Cr, ● — Cr (53,7%).

и  $NiAl_2O_4$ . Полученные ими значения энергии активации и предэкспоненциального множителя приводятся в табл. 34.

Таблица 34

Состав	Для хрома		Для железа	
	Q, кал/моль	$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек	Q, кал/моль	$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек
$NiCr_2O_4$	44 800	$2,03 \cdot 10^{-5}$	61 000	$1,35 \cdot 10^{-3}$
$NiAl_2O_4$	50 000	$1,17 \cdot 10^{-3}$	82 000	1,33

Приведенные в таблице значения  $Q$  и  $D_0$  для диффузии Cr в  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  существенно отличаются от значений, полученных Линднером и Акерштромом [24]. Авторы [30]

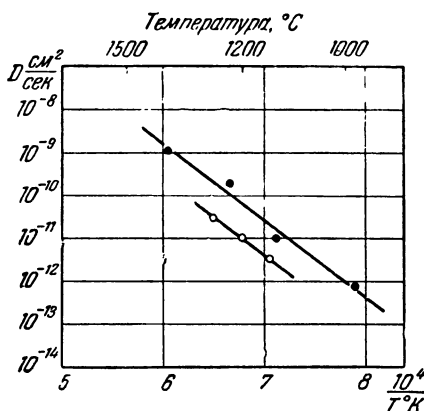


Рис. 162. Самодиффузия Zn в шпинели  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  [24].

отмечают, что их данные вследствие влияния поверхностной диффузии (из-за пористости образцов) носят лишь относительный характер.

Структурой шпинели обладает также окисел железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , формулу которого правильней записывать в виде  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ . Коэффициент самодиффузии железа в этом соединении по данным Химмеля, Мела и Бирченола [21] следующим образом зависит от температуры:

$$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,2 \exp\left(-\frac{55\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Следует отметить, что во всех случаях самодиффузии катионов в шпинелях энергия активации меньше, нежели в случае самодиффузии этих катионов в обычных оксидах. Так, например, энергия активации для самодиффузии в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  равна 55 000 кал/моль, а для самодиффузии в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  она равна 112 000 кал/моль.

В табл. 35 представлены данные об энергии активации и предэкспоненциальном множителе для самодиффузии

в некоторых шпинелях, силикатах, а также феррите кальция.

Таблица 35

Диффузионная система		$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$		Литература
		$D_0$ , см <sup>2</sup> /сек	$Q$ , ккал/моль	
Zn в	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,8·10 <sup>2</sup>	86	29
Fe в	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,5·10 <sup>2</sup>	82	29
Zn в	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,5·10 <sup>2</sup>	78	32
Zn в	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60	85,5	24
Cr в	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,5	81	32
Ni в	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,85	74,6	24
Cr в	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,74	72,5	24
Cr в	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,03·10 <sup>-5</sup>	44,8	30
Fe в	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,35·10 <sup>-3</sup>	61	30
Cr в	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,17·10 <sup>-3</sup>	50	30
Fe в	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,33	82	30
Sn в	SnZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2·10 <sup>5</sup>	109	32
Zn в	SnZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	37	76	32
Fe в	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,2	55	32
Pb в	PbSiO <sub>3</sub>	85	59,5	32
Pb в	PbSiO <sub>4</sub>	8,2	47	32
Ca в	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30	86	32
Fe в	CaF <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,4	72	32
Ca в	α-CaSiO <sub>3</sub>	7,4·10 <sup>4</sup>	112	32

Для исследования кинетики роста шпинелей в процессе реакции исходных окислов в твердом состоянии был использован метод маркировочных меток как и в опытах Киркендолла и Смигелскаса (гл. II). Полоски из тонкой платиновой фольги наносились на поверхность раздела обоих окислов, и затем эти спрессованные образцы подвергались диффузионному отжигу. Маркировочные полоски делались достаточно узкими, чтобы не препятствовать процессам диффузии ионов из одного окисла в другой. Впервые этот метод был применен Бенгтсоном и Жагитшем [31] для исследования механизма диффузионного образования шпинели ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Эти опыты показали, что преобладает перенос через границу раздела ионов Zn<sup>2+</sup> и метки перемещаются в сторону ZnO. Скорость роста слоя шпинели при такой реакции в твердой фазе

так же, как и в случае роста окисных пленок, носит параболический характер:

$$k = \left( \frac{\Delta m}{S} \right)^2 \cdot \frac{1}{t}.$$

Здесь  $\Delta m$  — изменение толщины слоя в граммах,  $S$  — поперечное сечение слоя в  $\text{см}^2$ , а  $t$  — время в часах. В работе [31] была получена следующая температурная зависимость для константы  $k$ :

$$k = 3,2 \cdot 10^8 \exp \left( - \frac{98\,000}{RT} \right) \text{ г} \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{час}^{-1}.$$

Аналогичным образом была исследована также кинетика образования и других шпинелей. Энергия активации, которая определяет температурную зависимость константы скорости роста шпинельного слоя для большинства исследованных шпинелей, близка к значению энергии активации для самодиффузии катионов в этих шпинелях. Однако в ряде случаев здесь имеют место большие расхождения. Так, например, образование шпинели  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  при реакции между спеченными образцами  $\text{NiO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуется следующей температурной зависимостью параболической константы роста:

$$k = 3,0 \cdot 10^6 \exp \left( - \frac{127\,000}{RT} \right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Здесь энергия активации значительно превосходит энергию активации для самодиффузии  $\text{Ni}^{2+}$  (55 000 кал/моль) в этой шпинели, что, вероятно, связано с одновременным диффузионным перемещением кислорода при реакции образования шпинели. Заметной скоростью диффузии обладают также анионы кислорода в шпинели  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Кинетика образования шпинелей исследовалась в последние годы рядом авторов. Результаты этих исследований детально рассмотрены в [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, *Zs. f. Phys.* 35, 652 (1926).
2. С. Вагнер, *Zs. phys. Chemie* B21, 25 (1933); B32, 447 (1936).
3. С. Вагнер, В. Шотткы, *Zs. phys. Chemie* B11, 163 (1930).
4. В. Шотткы, *Zs. f. Elektrochemie angew. phys. Chemie* 44, 39 (1939).



5. K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Berlin (1955).
  6. H. Dünwald, C. Wagner, *Zs. phys. Chemie*, B22, 212 (1933).
  7. J. Gunderman, K. Hauffe, C. Wagner, *Zs. phys. Chemie* B37, 148 (1937).
  8. H. Baumbach, C. Wagner, *Zs. Phys. Chemie* B22, 199 (1933).
  9. W. J. Morre and B. Selikson, *J. Chem. Phys.* 19, 6, 1539 (1951); 20, 927 (1952).
  10. Thomson, *Proc. Royal Soc.* 128, 649 (1930).
  11. C. Murison, *Phil. Mag.* 17, 96 (1936).
  12. G. Blankenburg, *Ann. d. Physik.* 14, 308 (1954).
  13. H. Dixit, V. Agashе, *Naturforsch.* 10a, 2, 152 (1955).
  14. А. Андриевский, А. Карелин, А. Сандулова, Докл. Львовск. Политехн. ин-та, № 1, 1 (1955).
  15. А. Андриевский, М. Мищенко, *ЖТФ* 25, 10, 1683 (1955).
  16. R. Lindner, *Acta Chem. Scandinavica* 6, 457 (1952).
  17. W. Moore, Lee, *Phys. Chem.* 47, 501 (1951).
  18. E. Sessо, W. Moore, *J. Phys. Chem.* 26, 4, 942 (1957).
  19. О. Кубашевский и Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, ИЛ (1956).
  20. R. Lindner, *Ark. Kem. Miner. Geol.* 4, 381 (1952).
  21. L. Himmel, R. Mehl, C. Birchenall, *J. Metals* 5, 827 (1953).
  22. R. Carter, F. Richardson, *J. of Metals* 6, 11, 1244 (1954).
  23. C. Wagner, E. Koch, *Zs. phys. Chemie*, B32, 439 (1936).
  24. R. Lindner, A. Akerstrom, *Zs. phys. Chemie* 6, 3/4, 169 (1956).
  25. Moon Taik Shim, W. Moore, *J. Chem. Phys.* 26, 4, 802 (1957).
  26. В. Извекоев, К. Горбунова, *Металлургия и металловедение*, стр. 512, Изд. АН СССР (1958).
  27. R. Redington, *Phys. Rev.* 87, 6, 1066 (1952).
  28. C. Wagner, *Zs. phys. Chemie* B34, 309 (1936).
  29. R. Lindner, *Zs. Electrochem, Berichte für phys. Chem.* 59, 10, 967 (1955).
  30. Д. Игнатов, И. Белокурова, И. Белянкин, *Металлургия и металловедение*, стр. 326, Изд. АН СССР (1958).
  31. B. Bengtson, R. Jagitsch, *Ark. Kem. Miner. Geol.* 24, 18 (1947).
  32. R. Lindner, *Z. Naturforsch.* 10a, 12, 1027 (1955).
-

# ГЛАВА X

## ДИФФУЗИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

### § 1. Полупроводниковые соединения

Среди большого многообразия полупроводников особое место занимают два важных класса полупроводниковых веществ: 1) химические соединения металлов с серой, селеном и теллуrom и 2) интерметаллические соединения. Первые, являющиеся химическими соединениями металлов с металлоидами, представляют собой обширную группу полупроводниковых веществ с разнообразными электрическими свойствами. Наиболее характерным свойством этих веществ является их высокая фоточувствительность в широкой области спектра — от видимой до далекой инфракрасной. В широком диапазоне изменяется и электрическое сопротивление этих соединений — от  $10^{10}$  ом·см (CdS) до  $(5-10) \cdot 10^{-4}$  ом·см (PbTe).

Особо важными и разнообразными свойствами обладают сульфид, селенид и теллурид свинца (PbS, PbSe, PbTe). Высокая фоточувствительность в далекой инфракрасной области спектра сделала их основными веществами для изготовления фотоэлементов и фотосопротивлений. Эти соединения обладают также большой подвижностью носителей тока и малой теплопроводностью, что создает перспективы для широкого использования их в термоэлектрических устройствах.

Другой класс полупроводниковых материалов — интерметаллические соединения, — представляет собой обширную группу веществ, образованных соединениями двух металлов. В отличие от интерметаллических соединений переменного состава, такие соединения построены

по правилам валентности классической химии. Они образуются между металлами, стоящими по обе стороны от так называемой «границы Цинтля», проходящей между истинными металлами и анионообразователями, отрицательная валентность которых не превышает четырех [1]. Такие соединения кристаллизуются в структурах, свойственных соединениям с ионной или ковалентной связью, и характеризуются небольшими координационными числами, т. е. неплотной упаковкой атомов. К таким соединениям относятся:  $\text{AlSb}$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{AlAs}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{AlP}$ ,  $\text{GaP}$  и другие с решеткой типа цинковой обманки;  $\text{SnSb}$ ,  $\text{SnAs}$ , и другие с решеткой каменной соли;  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  и другие со структурой, антизომорфной плавиковому шпату;  $\text{PbAs}_2$ ,  $\text{AuSb}_2$ ,  $\text{PdSb}_2$  с решеткой типа пирита;  $\text{Mg}_3$ ,  $\text{Sb}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  — с гексагональной решеткой, которые антизоморфны окислам  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Электрические свойства интерметаллических соединений были впервые исследованы по предложению акад. А. Ф. Иоффе нами совместно с В. П. Жузе [2—6] в 1946—1950 гг. В последние годы уделяется очень большое внимание изучению свойств этих соединений. Особо важными среди них оказались соединения металлов III и V групп периодической системы Менделеева (соединения типа  $\text{A}_{III}\text{B}_V$  —  $\text{AlSb}$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{AlAs}$  и др.). Этим соединениям свойственны большие подвижности носителей тока, что открывает широкие возможности использования их в технике в качестве новых материалов для изготовления различных полупроводниковых приборов [7].

Полупроводниковые свойства соединений металлов с серой, селеном и теллуrom, а также интерметаллических соединений зависят в сильной степени от природы и количества вводимых примесей. В связи с этим до последнего времени основное внимание сосредотачивалось на изучении влияния примесей на электрические свойства этих полупроводников. Однако задача овладения методами управления свойствами этих веществ прежде всего связана с выяснением условий вхождения, перемещения и взаимодействия примесей в их кристаллические решетки. Некоторые сведения об этом дают излагаемые ниже результаты исследований процессов диффузии в ряде бинарных полупроводниковых соединений.

## § 2. Самодиффузия и диффузия примесей в сульфиде свинца

Самодиффузия свинца в сульфиде свинца исследовалась Андерсоном и Ричардсом [8] на спрессованных образцах PbS. Одна из сторон такого образца покрывалась тонким слоем PbS, меченного радиоактивным свинцом, а затем образцы подвергались диффузионному прогреву. После прогрева с образцов последовательно снимались тонкие слои, и радиоактивным анализом определялось распределение свинца в диффузионном слое. Измерения, производившиеся в интервале температур 733—1043° К, привели к следующей температурной зависимости для коэффициента самодиффузии свинца:

$$D_{\text{Pb} \rightarrow \text{PbS}} = 1,3 \exp\left(-\frac{42\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

При этом было установлено, что коэффициент самодиффузии свинца в PbS в сильной степени зависит от концентрации свинца на различных глубинах проникновения (табл. 36).

Таблица 36

Коэффициент самодиффузии Pb в PbS в зависимости от глубины  
проникновения в образцах PbS с избытком серы  
и с избытком свинца

	843° К. Избыток серы убывает с увеличением глубины проникно- вения	833° К. Избыток свинца убывает с увеличением глубины проникно- вения
Глубина проникнове- ния $\times 10^3$ , см	0,6; 1,9; 2,6; 3,1; 5,2; 6,6	0,3; 1,7; 2,9; 4,1; 5,3; 6,4
$D_{\text{Pb} \rightarrow \text{PbS}} \cdot 10^{11}$ , см <sup>2</sup> /сек	33,0; 6,1; 4,0; 3,4; 4,0; 3,3	0,04; 0,3; 0,5; 0,5; 1,3; 1,2

Как видно из этой таблицы, в образцах с избытком серы коэффициент диффузии убывает с глубиной проникновения, а в образцах с избытком свинца возрастает. Это

можно понять, если предположить, что избыток серы создает дополнительные катионные вакансии, что облегчает скорость перемещения ионов свинца. Чтобы это проверить, проводился диффузионный отжиг образцов при одной и той же температуре в вакууме и в парах серы. Оказалось, что коэффициент самодиффузии свинца при диффузионном отжиге PbS в вакууме равен  $2,3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек, а при отжиге в парах серы —  $7,9 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек.

Блём и Крегер [9—10] исследовали диффузию меди и никеля в монокристаллах PbS при температурах 100—400° С и 100—500° С, соответственно. Одновременно ими изучалось влияние примесей меди и никеля на электрические свойства PbS, а также влияние термической обработки на процессы диффузии и электрические свойства.

Известно, что отжиг PbS в атмосфере S<sub>2</sub> приводит к увеличению дырочной, а отжиг в вакууме к увеличению электронной проводимости образцов [11—12]. Однако эти изменения происходят на достаточно большой глубине, и равновесие достигается лишь при высоких температурах (700—1000° С). В области более низких температур (например, менее 500° С) такой процесс происходит очень медленно, и существенных изменений в свойствах PbS не замечается. Если же, однако, при низких температурах (500° С) вести прогрев образцов PbS в присутствии меди, то наблюдается следующая картина: электронные образцы PbS увеличивают свою проводимость, а дырочные образцы PbS сначала уменьшают проводимость, затем меняют проводимость с дырочной на электронную, после чего проводимость возрастает. Эти изменения электрических свойств PbS могут быть приписаны диффузии меди, которая в этой области температур выступает в PbS как донор.

Совершенно иначе влияет медь на электрические свойства PbS в области более высоких температур (>500° С). Прогрев образцов PbS в присутствии меди при высоких температурах всегда приводит к увеличению дырочной проводимости. Здесь медь выступает как акцептор. Такое поведение меди в PbS может быть объяснено, если предположить, что при высоких температурах атомы меди занимают катионные вакансии, замещая ионы Pb<sup>2+</sup> ионами Cu<sup>+</sup>, и выступая, таким образом, в качестве акцепторов.

При низких температурах, когда катионных вакансий мало, медь располагается в междоузлиях, выступая как донор:



Исследования коэффициента диффузии меди в PbS были выполнены на монокристаллических образцах *p*-типа. Предварительно эти образцы отжигались в течение 10 часов при температуре 1000° K в атмосфере S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S или смеси 1H<sub>2</sub> + 7H<sub>2</sub>S. Кроме этих монокристаллических образцов PbS для исследования диффузии меди были еще использованы образцы PbS с добавлением 10<sup>18</sup> атом/см<sup>3</sup> Ag. Эти образцы также предварительно отжигались в течение 10 часов при 1000° C в атмосфере H<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub>.

Измерениями эффекта Холла было установлено, что образцы чистого PbS, прогретые в атмосфере S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и 1H<sub>2</sub> + 7H<sub>2</sub>S, имели при комнатной температуре следующие значения концентрации дырок: 3·10<sup>18</sup>, 1·10<sup>18</sup> и 5·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. Образцы с примесью Ag имели концентрацию дырок ≈ 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>.

После предварительного отжига образцы электролитически покрывались медью и затем подвергались диффузионному отжигу в слабом токе H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S или Ag при температурах между 100 и 500° C. Коэффициенты диффузии определялись измерением глубины залегания электронно-дырочного перехода с помощью термозонда.

Было установлено, что глубина залегания *p*—*n*-перехода тем больше, чем выше температура, больше время диффузионного прогрева и меньше первоначальная концентрация дырок в образцах. Для образцов PbS без посторонних добавок и PbS с добавками Ag при одинаковой концентрации дырок в образцах глубина залегания *p*—*n*-перехода всегда была большей в последних. Если же диффузионный прогрев образцов производился в атмосфере H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S, то скорость перемещения границы *p*—*n*-перехода оказывалась тем меньше, чем выше концентрация H<sub>2</sub>S. При соотношении давлений ( $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2} \gg 10^4$ ) скорость перемещения границы становилась незаметной.

В табл. 37 и 38 приводятся полученные в [9] экспериментальные данные для диффузии меди в чистых (нелегированных) образцах PbS и в образцах PbS, легированных

серебром. Здесь  $n_s$  — концентрация электронов при достижении насыщения медью;  $x$  — глубины залегания  $p$  —  $n$ -перехода;  $p_0$  — концентрация дырок в исходном материале;

Таблица 37

## Диффузия меди в PbS

$p_0 = N_0^+$ , см <sup>-3</sup>	$t$ , °C	Время, мин.	$x$ , мм	$n_s$ , см <sup>-3</sup>	$D_I$ , см <sup>2</sup> /сек	$D_{II}$ , см <sup>2</sup> /сек
$3 \cdot 10^{18}$	100	180	0,65	$3 \cdot 10^{18}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$
$3 \cdot 10^{18}$	100	180	0,50	$3 \cdot 10^{18}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{18}$	150	60	0,90	$3 \cdot 10^{18}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{18}$	150	60	0,75	$3 \cdot 10^{18}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
$7 \cdot 10^{17}$	200	60	0,40	$2 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$7 \cdot 10^{17}$	250	30	1,95	$3 \cdot 10^{18}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{18}$	250	30	1,0	$3 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{18}$	300	10	0,75	$3 \cdot 10^{18}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{18}$	350	5	1,10	$2 \cdot 10^{18}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{18}$	350	5	0,9	$2 \cdot 10^{18}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{18}$	400	10	1,8	$2 \cdot 10^{18}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$

Таблица 38

## Диффузия Си в образцах PbS + Ag

$p_0 = N_{Ag}^+$ , см <sup>-3</sup>	$t$ , °C	Время, мин.	$x$ , мм	$n_s$ , см <sup>-3</sup>	$D_I$ , см <sup>2</sup> /сек	$D_{II}$ , см <sup>2</sup> /сек
$1 \cdot 10^{18}$	100	60	0,70	$3 \cdot 10^{18}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{18}$	100	60	0,60	$3 \cdot 10^{18}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{18}$	150	60	1,00	$2 \cdot 10^{18}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{18}$	150	60	0,92	$2 \cdot 10^{18}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{18}$	200	60	1,09	$1,5 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{18}$	200	30	0,85	$2 \cdot 10^{18}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{18}$	300	10	0,96	$1,5 \cdot 10^{18}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{18}$	350	5	1,45	$2 \cdot 10^{18}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{18}$	350	5	1,50	$2 \cdot 10^{18}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$

$D_I$  — значение коэффициентов диффузии меди, вычисленных в предположении, что медь образует комплексы с катионными вакансиями;  $D_{II}$  — значение коэффициентов диффузии в предположении, что комплексы не обра-

зуются. Вычисление этих коэффициентов проводилось по формулам (V,62) и (V,68), приведенным в главе V.

В опытах Блёма и Крегера наблюдалось также одно любопытное явление: повторный длительный прогрев при температуре  $100 < T < 500^\circ \text{C}$  в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  образцов PbS *n*-типа, насыщенных медью, приводил к реконверсии проводимости — проводимость образцов снова становилась дырочной. При этом процесс реконверсии начинался с поверхностных слоев и затем распространялся на весь объем кристалла.

Сопоставляя полученные данные, Блём и Крегер [9] приходят к следующим выводам относительно механизма растворения и диффузии Cu в PbS. Атомы Cu, проникая в PbS, прежде всего стремятся занять в решетке все вакансии из-под Pb. После того как эти вакансии заполнены, атомы Cu начинают оккупировать междоузлия.

Катионные вакансии (пустые узлы Pb) в PbS представляют собою  $V_c^+$  — центры окрашивания с эффективным зарядом  $+1$ , так как с образованием вакансии валентность соседнего аниона понижается на единицу. Поэтому в случае PbS *p*-типа (без чужеродных примесей)  $V_c^+ = p_0$ . Когда таким  $V_c^+$ -центром захватывается атом Cu, происходит реакция



При этом ионы  $\text{Cu}^+$  создают локальные уровни в запрещенной зоне, совпадающие с уровнем центра окрашивания  $V_c^+$ . Поэтому при захвате  $V_c^+$ -центром атомов Cu концентрация дырок остается неизменной до тех пор, пока концентрация атомов меди не становится равной исходной концентрации дырок:

$$\text{Cu}^+ = p_0.$$

В дальнейшем, когда медь размещается в междоузлиях, она выступает как донор. При этом происходит взаимная компенсация зарядов: электроны, возникшие вследствие попадания меди в междоузлия ( $\text{Cu}_i$ ), компенсируют имеющиеся в кристалле дырки:





Процесс компенсации происходит до тех пор, пока не удовлетворится условие

$$\text{Cu}_i = p_0,$$

или

$$\text{Cu} = \text{Cu}_i + \text{Cu}_c = 2p_0. \quad (\text{X},4)$$

Медь, которая вводится в междоузлиях сверх количества, удовлетворяющего равенству (X,4), дает электроны в зону проводимости, которые и обуславливают электронный характер проводимости кристаллов



Как происходит процесс диффузии меди в кристаллах PbS? Медь, захваченная  $V_c^+$ -центром, сравнительно неподвижна и при низких температурах участия в диффузии не принимает. В диффузии принимает участие лишь медь, находящаяся в междоузлиях ( $\text{Cu}_i$ ). При этом следует различать два случая:

1. Возникновение комплексов, образованных связью междоузельных ионов ( $\text{Cu}_i^+$ ) и ионов меди, захваченных вакансиями ( $\text{Cu}_c^+$ ). В этом случае подвижной будет лишь та часть меди в междоузлиях, которая не участвует в образовании комплексов, т. е.  $(\text{Cu}_i^+)_{\text{подв}} = |\text{Cu}| - 2p_0$ , где  $|\text{Cu}|$  — вся медь, введенная в кристалл PbS.

2. Комплексы не образуются. В этом случае подвижной будет вся медь, находящаяся в междоузлиях. Если имеется направленный поток меди (например, диффузия из газовой фазы в объем PbS), то как в первом случае (наличие комплексов), так и во втором случае (отсутствие комплексов) не связанные атомы (ионы) меди будут быстро перемещаться по междоузлиям и захватываться имеющимися в объеме вакансиями — центрами окрашивания  $V_c^+$ . Таким образом, скорость перемещения фронта меди, расположенной в вакансиях, будет в точности равна скорости диффузии в междоузлиях.

В § 5 гл. V были выведены формулы для коэффициента диффузии в случае сильной и слабой связи. Вычисленные по этим формулам значения  $D_I$  и  $D_{II}$  приведены в табл. 37 и 38. Недостаточная точность опытов Блэма и Крегера [9] и разброс данных не дают возможности однозначно

указать, какая из двух возможных моделей диффузии осуществляется на самом деле. Авторы полагают, что имеет место случай сильной связи. Однако для того чтобы получить объективное доказательство в пользу той или иной модели, необходимо иметь способ определения границы фронта перемещения меди независимо от того, электрически активна эта медь или нет. Для этого можно использовать радиоактивный изотоп меди.

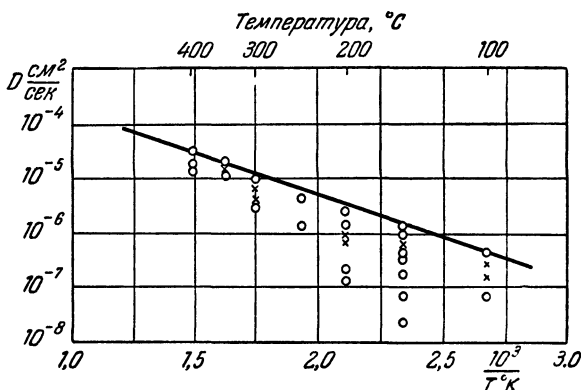


Рис. 163. Диффузия Cu в PbS [9].

○ — диффузия в чистом PbS; × — диффузия в PbS + Ag (в атмосфере водорода).

Причиной большого разброса данных (рис. 163) Блём и Крегер [9] считают: 1) анизотропию диффузии в одном и том же кристалле, вызванную различной плотностью внутренних границ (трещин), 2) различие, вызванное обработкой кристаллов при различных давлениях паров серы. Внутренние трещины и границы являются местами скопления серы в процессе отжига. Поскольку медь прежде всего проникает в трещины, то она там связывается, образуя  $Cu_2S$ . Это приводит к уменьшению скорости диффузии, измеряемой по скорости перемещения границы перехода.

Для того чтобы подтвердить предположение о влиянии обработки на скорость диффузии, исследовалась диффузия меди в кристаллах PbS, обработанных при различных давлениях паров  $S_2$  (рис. 164). Как видно из этого рисунка,

чем больше давление паров серы, тем больше и разброс данных. Напротив, если проводить диффузионный отжиг в атмосфере  $H_2$ , то разброс уменьшается.

В образцах PbS, допированных Ag, также могут возникнуть комплексы вследствие кулоновского взаимодействия между ионами меди в междоузлиях ( $Cu_i$ ) и ионами

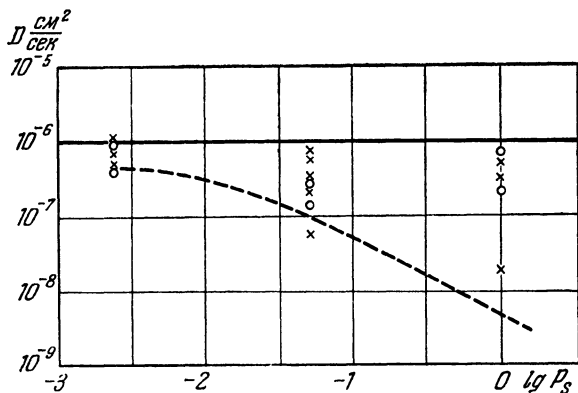


Рис. 164. Диффузия Cu в PbS при различных давлениях (атм.) паров серы [8].

$\circ$  — прогрев в атмосфере аргона;  $\times$  — прогрев в атмосфере водорода.

серебра, расположенными в вакансиях ( $Ag_c^+$ ). При образовании таких комплексов подвижной будет лишь избыточная медь, находящаяся в междоузлиях, и коэффициент диффузии в этом случае можно выразить формулой

$$D_I = \frac{p_0 x_{pn}^2}{n_s 2t}, \quad (X,6)$$

которая вытекает из приведенной в гл. V более общей формулы (V,62)

$$D_I = \frac{p_0 + [V_c^+]}{n_s} \frac{x_{pn}^2}{2t},$$

если  $[V_c^+] = 0$ .

Если отсутствует комплексообразование, то определенные коэффициенты диффузии  $D_{II}$  сводится к обычным

вычислениям интегралов Гаусса

$$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1 - \frac{p_0}{n_s + p_0} = \frac{n_s}{n_s + p_0}, \quad (\text{X},7)$$

$p_0$  — концентрация меди, в  $p$  —  $n$ -переходе, а  $n_s + p_0$  — концентрация меди вблизи поверхности. Зная  $n_s$  и  $p_0$ , можно определить и  $D_{II}$ .

Вычисленные таким образом значения  $D_I$  и  $D_{II}$  для диффузии Cu в образцах PbS + Ag приведены в табл. 38.

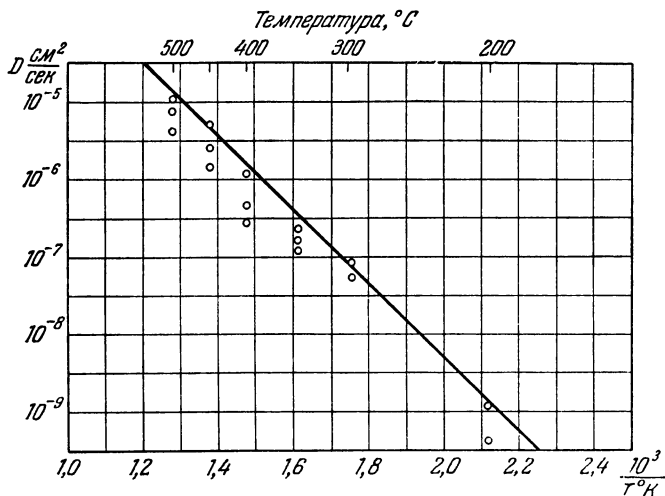


Рис. 165. Диффузия Ni в PbS [10].

Температурная зависимость коэффициента диффузии меди в образцах PbS и PbS + Ag может быть приближенно выражена уравнением

$$D = 5 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{7130}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Аналогичным образом была изучена диффузия никеля в PbS [10]. Исследование проводилось при сравнительно низких температурах ( $< 500^\circ\text{C}$ ) на монокристаллических образцах PbS. Было установлено, что примеси никеля создают донорные центры в PbS, расположенные от дна зоны проводимости на  $0,03 \text{ эв}$ . При этом исследовались

образцы PbS без введенных чужеродных примесей и образцы PbS, допированные серебром. Введение никеля в образцы PbS + Ag не приводило к смене дырочного характера проводимости на электронный, как это имело место в случае безпримесных образцов PbS. Последнее связано с ограниченной растворимостью Ni в PbS, которая меньше, чем концентрация золота в исследованных образцах ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Кроме того, на поверхности никель легко связывается с серой, образуя новую фазу NiS.

Изменение коэффициента диффузии с температурой здесь может быть выражено уравнением (рис. 165)

$$D = 17,8 \exp\left(-\frac{22\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Механизм диффузии никеля в PbS, вероятно, такой же как и меди: никель располагается как в катионных вакансиях  $[V_c^+]$ , так и в междоузлиях. Однако подвижной является лишь та часть никеля, которая находится в междоузлиях.

Следует отметить, что скорость диффузии меди и никеля в PbS значительно превышает скорость самодиффузии свинца в PbS. Так,  $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  для Pb в PbS при  $620^\circ \text{C}$ . В то же время при диффузии Ni и Cu такое значение достигается при  $500$  и  $300^\circ \text{C}$  соответственно.

### § 3. Самодиффузия и диффузия примесей в теллуриде и селениде свинца

Введение свинца в PbTe  $p$ -типа приводит к смене знака проводимости — дырочные образцы становятся электронными. Это дает возможность использовать метод  $p-n$ -переходов для измерения коэффициента самодиффузии Pb в PbTe. Действительно, прогревая образец PbTe  $p$ -типа между двумя свинцовыми дисками, Бреди [13] удалось по глубине залегания  $p-n$ -перехода оценить коэффициент самодиффузии. При  $500^\circ \text{C}$  его значение оказалось равным  $(5,6-9,1) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ , что на четыре порядка больше коэффициента самодиффузии Pb в PbS.

Детальное исследование процессов диффузии в теллуриде свинца было выполнено нами совместно с Ю. Моховым [15-16]. Объектами исследования служили моно-

кристаллические слитки PbTe, выращенные из химически чистых веществ по методу, описанному Лаусоном [14].

Изготовленные образцы имели дырочный характер проводимости ( $\sigma_{уд} \approx 350-400 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре). Концентрация дырок при этом составляла  $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Длительным отжигом образцов ( $\sim 100$  часов) в откачанных и отпаянных ампулах при температуре  $\sim 400^\circ \text{C}$  достигалось снижение концентрации дырок до  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

На этих образцах исследовалась диффузия свинца, теллура, олова и сурьмы.

При исследовании диффузии свинца в PbTe мы воспользовались методом  $p-n$ -переходов. Диффузия теллура, олова и сурьмы была исследована с помощью радиоактивных изотопов Te-127, Sn-113-123 и Sb-124 методом последовательного снятия слоев. Диффузия Pb в PbTe исследовалась в интервале температур  $250-500^\circ \text{C}$ .

Т а б л и ц а 39

Самодиффузия Pb в PbTe

	Исследованные образцы						
Глубина расположения электронно-дырочного перехода, $\times 10^3 \text{ см} \dots$	28,0	18,1	14,0	7,0	6,2	15,0	5,0
Температура отжига, $^\circ \text{K} \dots \dots \dots$	773	709	675	629	600	573	532
Время отжига, $\times 10^{-3} \text{ сек} \dots \dots$	12,6	7,2	10,8	7,2	7,2	5,2	16,0
Концентрация акц. примесей, $\times 10^{-17}, \text{ см}^{-3} \dots$	6	6	6	4	6	2	4
Коэффициент диффузии $D \cdot 10^{10}, \text{ см}^2/\text{сек} \dots \dots \dots$	35,0	16,0	10,0	3,2	3,1	1,7	0,7

В табл. 39 приводится ряд данных о самодиффузии свинца в образцах PbTe. В последней строке приводятся значения коэффициентов диффузии, вычисленные по формуле (V,52) (здесь  $Q_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ атом}/\text{см}^2$ ), которые

удовлетворяют следующей экспоненциальной зависимости (рис. 166):

$$D = 2,9 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{0,6 \text{ эв}}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

На рис. 166 приводятся графики зависимости  $D = f(1/T)$  для свинца, теллура, сурьмы и олова, из которых видно, что изменение коэффициентов диффузии с температурой

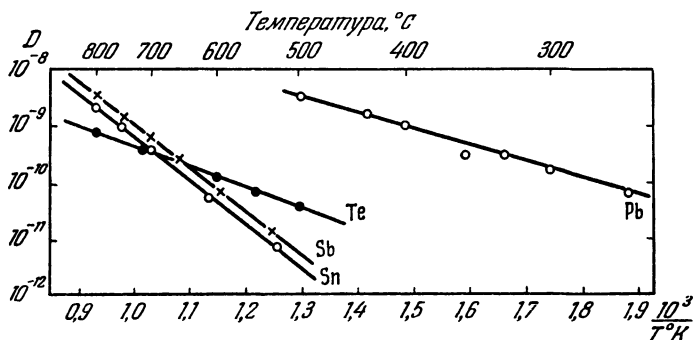


Рис. 166. Самодиффузия и диффузия примесей в PbTe.

хорошо описывается стандартным экспоненциальным уравнением (В,3). При этом диффузионные параметры  $D_0$  и  $Q$  имеют следующие значения:

Pb:  $D_0 = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}$ ,  $Q = 0,6 \text{ эв}$  (13830 кал/моль);

Te:  $D_0 = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$ ,  $Q = 0,75 \text{ эв}$  (17290 кал/моль);

Sb:  $D_0 = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек.}$ ,  $Q = 1,54 \text{ эв}$  (35500 кал/моль);

Sn:  $D_0 = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек.}$ ,  $Q = 1,56 \text{ эв}$  (35960 кал/моль).

Коэффициенты диффузии Te, Sb и Sn в PbTe были измерены нами в интервале температур  $\sim 500\text{—}800^\circ \text{K}$  (табл. 40) на большом количестве монокристаллических образцов ( $\sim 150$  штук). При этом каждое значение в табл. 40 является средним для нескольких образцов, отжигавшихся при одной и той же температуре.

В этой таблице обращает на себя внимание то, что значения диффузионных параметров свинца и теллура

(самодиффузия) близки между собой. Также близки между собой диффузионные параметры при диффузии сурьмы и олова в РbTe. С другой стороны, наблюдается некоторая аномалия в том, что энергия активации при самодиффузии не больше, как это обычно имеет место для простых веществ (см., например, данные для Ge в гл. VI), а меньше энергии активизации при диффузии чужеродных атомов.

Т а б л и ц а 40

Коэффициенты диффузии теллура, сурьмы и олова в РbTe

T, °K	Te	Sb	Sn
	D, см <sup>2</sup> /сек	D, см <sup>2</sup> /сек	D, см <sup>2</sup> /сек
1073	$7,50 \cdot 10^{-10}$	$3,40 \cdot 10^{-9}$	$2,00 \cdot 10^{-9}$
1023	—	$1,40 \cdot 10^{-9}$	$9,50 \cdot 10^{-10}$
973	$3,40 \cdot 10^{-10}$	$6,40 \cdot 10^{-10}$	$3,80 \cdot 10^{-10}$
928	—	$2,40 \cdot 10^{-10}$	—
883	—	—	$5,60 \cdot 10^{-11}$
873	$1,20 \cdot 10^{-10}$	—	—
866	—	$7,10 \cdot 10^{-11}$	—
823	$7,50 \cdot 10^{-11}$	—	—
803	—	$1,70 \cdot 10^{-11}$	—
798	—	—	$7,50 \cdot 10^{-11}$
773	$3,40 \cdot 10^{-11}$	—	—

Одновременно изучалось также влияние различных примесей на электрические свойства теллурида свинца (рис. 167). Для легирования образцов навески легирующих элементов добавлялись к раздробленному теллуриду свинца стехиометрического состава, и после тщательного перемешивания приготовленная лигатура сплавлялась в откачанных и отпаянных кварцевых ампулах при 950—1000° С в течение 10—14 часов. Ампулы с расплавленным веществом время от времени взбалтывались, чтобы обеспечить более равномерное распределение примесей по слитку.

Однородность выращенных слитков проверялась с помощью термозонда, а также измерением распределения



сопротивления по длине слитков. В случае неоднородности слитки снова переплавлялись до тех пор, пока разброс удельного сопротивления в различных участках слитка не превышал 5—10%.

Сопоставление коэффициентов диффузии с результатами электрических исследований позволяет высказывать

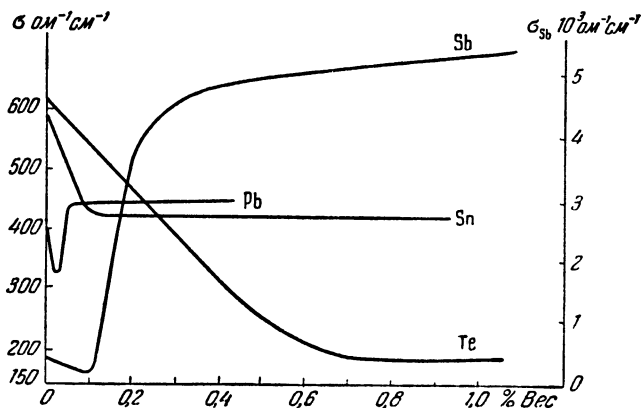


Рис. 167. Влияние примесей на электрические свойства PbTe.

некоторые предположения о механизме самодиффузии и диффузии примесей в PbTe.

Прежде всего обращают на себя внимание низкие значения энергии активации при самодиффузии свинца и теллура в PbTe. Такие значения наблюдаются только при диффузии по междоузлиям. С другой стороны, находясь в междоузлиях, атомы свинца (металла) должны проявлять себя как доноры, а атомы теллура (металлоид) как акцепторы. Это и подтверждается исследованиями влияния добавок Pb и Te на электрические свойства PbTe.

В отличие от диффузии примесей в PbS, диффузия Sn и Sb в PbTe характеризуется большим значением энергии активации, чем самодиффузия. Можно полагать, что введение этих примесных элементов в PbTe ведет к образованию комплексов типа молекул SnTe и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, образование которых накладывает дополнительную связь на перемещающиеся по кристаллу примесные атомы Sn

и Sb, что и приводит к увеличению энергии активации. Характер влияния Sn и Sb на электрические свойства PbTe указывает, что атомы этих элементов располагаются в кристаллической решетке PbTe в катионных вакансиях, выступая в качестве доноров.

Резкое влияние примесей сурьмы на электрические свойства теллурида свинца, вероятно, связано с тем, что атомы Sb имеют по сравнению с атомами Pb и Sn один избыточный электрон, что и приводит к дополнительной концентрации носителей тока в PbTe.

В работе [16] нами также исследовалась диффузия селена и сурьмы в монокристаллах селенида свинца с помощью радиоактивных изотопов Se-75 и Sb-124 (табл. 41 и рис. 168).

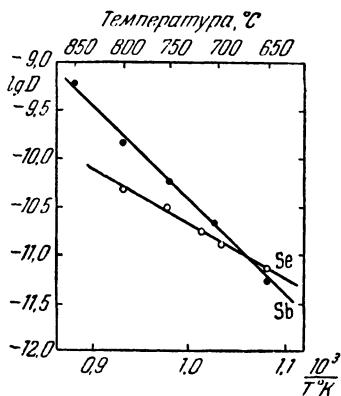


Рис. 168. Диффузия селена и сурьмы в PbSe.

Таблица 41

Коэффициенты диффузии селена и сурьмы в PbSe

T, °K	Se	Sb
	D, см <sup>2</sup> /сек	D, см <sup>2</sup> /сек
1123		5,91·10 <sup>-11</sup>
1073	4,75·10 <sup>-11</sup>	1,42·10 <sup>-10</sup>
1023	3,08·10 <sup>-11</sup>	4,37·10 <sup>-10</sup>
987	1,78·10 <sup>-11</sup>	—
973	—	2,22·10 <sup>-11</sup>
966	1,07·10 <sup>-11</sup>	—
925	7,08·10 <sup>-12</sup>	4,80·10 <sup>-12</sup>

Как и в случае PbTe, каждое приведенное в табл. 41 значение коэффициента диффузии является усредненным для нескольких образцов, отжигавшихся при одной и той же

температуре. Температурный отжиг проводился в интервале 650—850° С. Изменение коэффициентов диффузии с температурой здесь может быть выражено следующими зависимостями:

$$D_{\text{Se} \rightarrow \text{PbSe}} = 2,1 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{27\,700}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Sb} \rightarrow \text{PbSe}} = 0,34 \exp\left(-\frac{46\,100}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Как и в случае PbTe, энергия активации для самодиффузии (Se) здесь меньше, чем энергия активации при гетеродиффузии (Sb), что также, вероятно, связано с образованием комплекса вида  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Значительно большая величина энергии активации при самодиффузии и диффузии примесей в PbSe по сравнению с PbTe находится в согласии с различием теплот образования этих соединений.

#### § 4. Диффузия сурьмы и олова в $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{HgSe}$ . Самодиффузия в $\text{ZnS}$

Селенид и теллурид висмута являются полупроводниковыми соединениями с гексагональной, типа тетрадита, структурой и гетеродесмическим характером связи. Благоприятная перспектива использования этих соединений в термоэлектрических приборах вызвала в последние годы значительный интерес к исследованию их электрических свойств. Процессы самодиффузии и диффузии примесей в этих соединениях детально еще не изучались. В настоящее время имеются лишь полученные нами данные для диффузии сурьмы и олова в этих соединениях [17].

Диффузия Sb и Sn в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  изучалась нами в интервале 360—540° С с помощью радиоактивных изотопов. Полученные данные (рис. 169, а) показывают, что изменение коэффициентов диффузии с температурой носит обычный экспоненциальный характер:

$$D_{\text{Sn} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_3} = 4 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{9500}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_3} = 1,8 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{29\,500}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Диффузия Sn и Sb в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  изучалась в интервале температур  $\sim 260\text{--}500^\circ\text{C}$ . Зависимость коэффициентов диф-

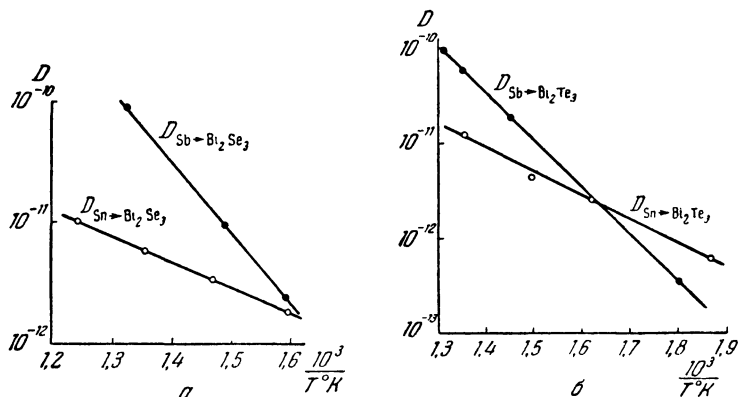


Рис. 169. Диффузия олова и сурьмы.  
а — в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и б — в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

фузии от температуры здесь также носит экспоненциальный характер (см. рис. 169, б):

$$D_{\text{Sn} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3} = 3,0 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{11\,500}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3} = 4,3 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{24\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

В обоих соединениях диффузия сурьмы связана со значительно большей энергией активации, нежели диффузия олова. Это обстоятельство, вероятно, вызвано тем, что сурьма образует с селеном и теллуром такие же соединения, как и висмут, причем с близкими параметрами. Поэтому введение сурьмы в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  приводит к образованию устойчивых (с большой энергией связи) твердых растворов, что сильно препятствует перемещению атомов сурьмы. Соединения олова с селеном и теллуром имеют совершенно другую структуру, а поэтому растворимость Sn в соединениях  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  значительно меньше. Ограниченная растворимость примесей олова в этих соединениях (небольшая энергия связи) приводит и к меньшей энергии активации при диффузии.

Селенид ртути HgSe является полупроводниковым соединением электронного типа с большой подвижностью носителей тока ( $\sim 10\,000\text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$  при комнатной температуре). Он нашел себе применение в изготовлении датчиков Холла — приборов, служащих для измерения напряженности магнитных полей. Изучение процессов диффузии в этом соединении связано с экспериментальными трудностями из-за сильной сублимации даже при сравнительно низких температурах. Из-за сублимации разрыхляется при нагреве поверхностный слой, и вследствие этого на объемную диффузию накладывается диффузия по границам отдельных зерен разрыхленной поверхности.

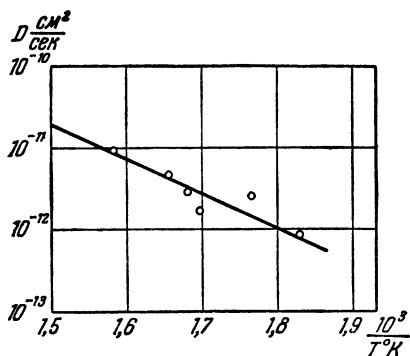


Рис. 170. Диффузия сурьмы в HgSe при различных температурах диффузионного отжига.

Исследование диффузии в этом соединении связано с экспериментальными трудностями из-за сильной сублимации даже при сравнительно низких температурах. Из-за сублимации разрыхляется при нагреве поверхностный слой, и вследствие этого на объемную диффузию накладывается диффузия по границам отдельных зерен разрыхленной поверхности.

Нами исследовалась диффузия в HgSe сурьмы — примесного элемента, который резко влияет на электрические свойства этого соединения (рис. 170). Для исследования использовалась радиоактивная сурьма Sb-124. Многократные измерения показали, что концентрационные кривые распределения сурьмы в образцах HgSe имеют не-

Т а б л и ц а 42

Диффузия Sb в HgSe при различных температурах ( $D_I$  в приповерхностных слоях,  $D_{II}$  в глубине слитка)

$t, \text{ } ^\circ\text{C}$	$D_I \cdot 10^{13}, \text{ см}^2/\text{сек}$	$D_{II} \cdot 10^{13}, \text{ см}^2/\text{сек}$	$t, \text{ } ^\circ\text{C}$	$D_I \cdot 10^{13}, \text{ см}^2/\text{сек}$	$D_{II} \cdot 10^{13}, \text{ см}^2/\text{сек}$
543	3,0	11,0	581	12,0	36,0
563	7,0	19,0	603	14,0	63,0
573	5,10	35,0	628	21,0	113,0

сколько участков, связанных, по-видимому, с различными значениями коэффициентов диффузии в приповерхностных слоях и в объеме HgSe (табл. 42).

Из таблицы видно, что диффузия Sb в приповерхностных слоях происходит медленнее, нежели диффузия ее в объеме HgSe. Мы склонны считать, что это связано с возникновением на поверхности новой фазы (например, HgSe + Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), которая и приводит к замедлению процесса

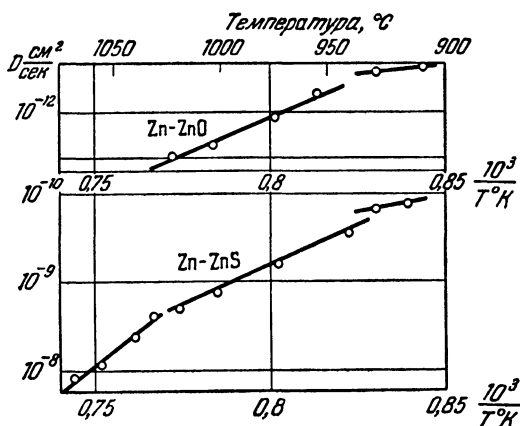


Рис. 171. Самодиффузия Zn в ZnS и ZnO [18].

диффузии. Однако этот вопрос требует еще дополнительного исследования.

Изменение коэффициента диффузии с температурой выражается следующим уравнением:

$$D_{\text{Sb} \rightarrow \text{HgSe}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{19600}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Важным полупроводниковым соединением, нашедшим широкое применение в технике, является также сульфид цинка ZnS. Диффузия и процесс обмена Zn в кристаллах ZnS были недавно исследованы Секко [18]. Опыты проводились так же, как и при исследовании диффузии и процесса обмена Zn в кристаллах ZnO (см. § 3 гл. IX).

На рис. 171 изображена температурная зависимость коэффициента диффузии Zn в ZnS (при давлении паров Zn в 1 атм) и здесь же для сравнения — Zn в ZnO (табл. 43).

Как видно из этих графиков, в области температур 940—1030° С в обоих случаях имеет место один и тот же наклон прямолинейных участков, соответствующий энергии активации  $75,0 \pm 3,0$  ккал/моль. При более низких температурах (<940° С) энергия активации для диффузии Zn в ZnO равна  $\sim 20$  ккал/моль, а для Zn в ZnS  $\sim 35$  ккал/моль. В области более высоких температур (1030—1073° С) энергия активации для диффузии Zn в ZnS резко возрастает: до  $\sim 150 \pm 10$  ккал/моль.

Т а б л и ц а 43

Температурная область, °С	Температурная зависимость коэффициента диффузии, см <sup>2</sup> /сек	Система
< 940	$D = 3,0 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{35\,000}{RT}\right)$	Zn—ZnS
940—1030	$D = 1,5 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{75\,000}{RT}\right)$	Zn—ZnS
> 1030	$D = 1,0 \cdot 10^{16} \exp\left(-\frac{150\,000}{RT}\right)$	Zn—ZnS
< 940	$D = 3,0 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{20\,000}{RT}\right)$	Zn—ZnO
940—1025	$D = 5,0 \exp\left(-\frac{75\,000}{RT}\right)$	Zn—ZnO

На рис. 172 изображена графически зависимость коэффициента диффузии Zn в ZnS от давления паров Zn при 1025° С. Эту зависимость можно выразить формулой:  $D = ap_{\text{Zn}}^{1,5}$ . В случае диффузии Zn в ZnO она более слаба —  $D \sim p_{\text{Zn}}^{0,65}$ .

Различные значения диффузионных параметров для диффузии Zn в ZnS в отдельных областях температуры могут быть результатом различного механизма диффузии при этих температурах. В работе [18] предполагается, что выше 1030° С имеет место диффузия по вакансиям, а в области 940—1030° С — диффузия по междоузлиям.

В первом случае энергия активации является суммой двух членов — энергии образования вакансий и энергии перемещения по этим вакансиям ионов Zn. Во втором случае требуется лишь затрата энергии на перемещение частиц. Этим обуславливается наблюдающееся резкое различие в энергии активации для этих двух температурных

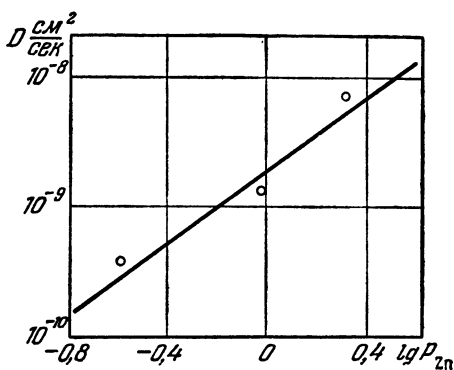


Рис. 172. Самодиффузия Zn в ZnS при различных давлениях паров Zn [18].

интервалов диффузии. Что же касается более низких температур (ниже  $940^\circ\text{C}$ ), то имеющиеся экспериментальные данные еще не дают возможности сделать однозначные выводы. Однако здесь обращает на себя внимание тот факт, что значение энергии активации для диффузии Zn в ZnS близко к значению, которое имеет место для энергии активации при реакции обмена Zn с поликристаллическими порошками ZnS. Аналогичное явление наблюдалось также и в случае ZnO.

Одно и то же значение энергии активации при диффузии Zn в ZnS и ZnO в области  $940\text{—}1025^\circ\text{C}$  обуславливается одинаковым механизмом диффузии для этих двух соединений в рассматриваемом интервале температур, а именно перемещением атомов Zn по междоузлиям. В то же время здесь наблюдается большое различие в значениях предэкспоненциального множителя. Поэтому коэффициент диффузии Zn в ZnS в этой области температур почти на 3 порядка больше, чем в ZnO (см. табл. 43).



Кларк [33] исследовал диффузию меди в кристаллах CdS в интервале 400—750° С параллельно и перпендикулярно оси *C*. При этом им были получены следующие соотношения для коэффициентов диффузии:

$$D_{\perp} = 1,5 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{17\,800}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\parallel} = 1,6 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{17\,800}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Большая скорость диффузии позволяет сравнительно легко получать запорные слои в константе CdS с Cu, необходимые для создания фотоэлементов.

### § 5. Возникновение полупроводниковых слоев на металлах при реактивной диффузии

Высокотемпературный прогрев металлов в парах серы, селена или теллура приводит к образованию на них полупроводниковых слоев, структура и толщина которых зависит от температуры и времени прогрева. Механизм образования этих слоев таков же, как и механизм окисления металлов. Процессы возникновения слоев, их структура и свойства исследовались многими авторами (см., например, [19—20]).

Архаровым и Мордашевым [21] было выполнено рентгенографическое исследование структуры и механизма образования полупроводниковых слоев сульфида, селенида и теллурида меди, образующихся при высокотемпературном прогреве меди в парах серы, селена или теллура. Оказалось, что образующиеся на меди слои имеют слоистое строение и состоят из наружных областей, состав которых соответствует химической формуле  $\text{CuX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) под которыми возникают области с составом  $\text{Cu}_2\text{X}$ , подразделяющиеся на две части: 1) плотную, прилегающую к слою  $\text{CuX}$ , и 2) более рыхлую, прилегающую к металлу. Рост слоя за счет реактивной диффузии происходит главным образом на границах раздела  $\text{CuX}$  — газ. При этом в ряде  $\text{Cu} - \text{S}, \text{Cu} - \text{Se}, \text{Cu} - \text{Te}$ , возрастает роль диффузии меди и соответственно убывает роль диффузии второй компоненты. Авторы [21] полагают, что это связано с изменением ионных радиусов второй компоненты, которые в той же последовательности возрастают.

Систематических количественных исследований коэффициентов самодиффузии и диффузии примесей в этих полупроводниковых соединениях не производилось. Имеющиеся экспериментальные данные для температурной зависимости некоторых коэффициентов самодиффузии и гетеродиффузии приводятся ниже [20]:

$$D_{\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}} = 3 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{4610}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}} = 4 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{8760}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{6000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Te}} = 2,4 \exp\left(-\frac{21\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}} = 4,6 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{3250}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Se} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}} = 6,7 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{20\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}_2\text{Se}} = 1,55 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{3000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}_2\text{Te}} = 3,85 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{2700}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Как видно из этих данных, температурная зависимость коэффициентов диффузии в указанных соединениях характеризуется малыми значениями энергии активации, что, вероятно, обуславливается дефектной структурой этих соединений.

## § 6. Диффузия в интерметаллических соединениях

В настоящее время имеется еще мало данных о процессах самодиффузии и диффузии примесей в интерметаллических соединениях — этом важном и обширном классе полупроводниковых соединений металлов. Первое исследование в этой области было выполнено нами для соединения  $\text{SbZn}$  [26]. Это вещество имеет ромбическую структуру. Оно уже давно известно как полупроводниковое соединение [23] и в течение ряда лет применяется для

изготовления маломощных термоэлектрогенераторов [24]. Нами была исследована температурная зависимость коэффициентов диффузии сурьмы и олова в этом соединении с помощью радиоактивных изотопов  $\text{Sb}^{124}$  и  $\text{Sn}^{113} + \text{Sn}^{123}$  по методу последовательного снятия слоев.

Исследование производилось на крупно-кристаллических слитках для различных температур в интервале 300—500° С (рис. 173). Как видно из графиков, зависимость

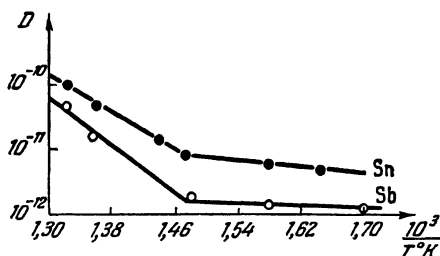


Рис. 173. Температурная зависимость коэффициентов диффузии олова и сурьмы в  $\text{SbZn}$

коэффициентов от температуры в случаях диффузии как сурьмы, так и олова может быть выражена аналитически в виде суммы двух экспоненциальных членов

$$D = D_{01}e^{-\frac{Q_1}{kT}} + D_{02}e^{-\frac{Q_2}{kT}}.$$

Переход из одной температурной области в другую происходит достаточно резко и при одном и том же значении температуры ( $\sim 400^\circ \text{C}$ ) как для сурьмы, так и для олова.

Предэкспоненциальные множители  $D_{01}$ ,  $D_{02}$  и энергии активации  $Q_1$ ,  $Q_2$ , вычисленные из этих графиков, имеют следующие значения. В случае диффузии сурьмы:  $D_{01} = 30 \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $Q_1 = 1,8 \text{ эв}$ ;  $D_{02} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $Q_2 = 0,2 \text{ эв}$ . В случае диффузии олова:  $D_{01} = 2,3 \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $Q_1 = 1,5 \text{ эв}$ ;  $D_{02} = 3,2 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $Q_2 = 0,375 \text{ эв}$ . Если экстраполировать высокотемпературные участки в область еще более высоких температур, то прямые пересекаются в точке, близкой к температуре плавления этого соединения (рис. 174).

Резкий излом на графиках свидетельствует о наличии двух различных механизмов диффузии в  $SbZn$  при температурах ниже и выше  $\sim 400^\circ C$ , которые могут быть обусловлены одной из следующих причин:

1. Измерения коэффициентов диффузии в наших опытах производились на крупнокристаллических слитках  $SbZn$ . Поэтому возможно, что ниже  $400^\circ C$  преобладает

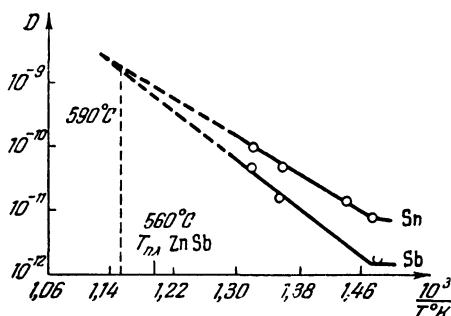


Рис. 174. Температурная зависимость коэффициентов диффузии олова и сурьмы в  $SbZn$  (экстраполяция к высоким температурам).

слабо зависящая от температуры структурно чувствительная диффузия (диффузия по границам зерен), и лишь выше  $400^\circ C$  начинает играть основную роль диффузия через кристаллиты.

2. Не исключена возможность, что резкое изменение скорости диффузии при  $\sim 400^\circ C$  связано с полиморфными превращениями, которые испытывает в этой области температур соединение  $SbZn$  (см. работу [25]).

3. Имеется также основание предполагать, что своеобразная зависимость коэффициентов диффузии  $Sb$  и  $Sn$  в  $SbZn$  связана с различным механизмом перемещения этих элементов в  $SbZn$  при низких (ниже  $400^\circ C$ ) и высоких (выше  $400^\circ C$ ) температурах, а именно ниже  $400^\circ C$  процесс диффузии осуществляется в основном элементарными перемещениями по междоузлиям, а при более высоких температурах — перемещениями по вакантным узлам решетки. Резкий переход от одного механизма диффузии

к другому и здесь может быть связан с полиморфными превращениями в веществе.

При изучении процессов диффузии в твердых телах всегда представляет интерес вопрос о том, в каком виде перемещаются по кристаллу исследуемые примесные атомы — в ионизованном или неионизованном. Косвенные данные об этом могут быть получены при изучении раство-

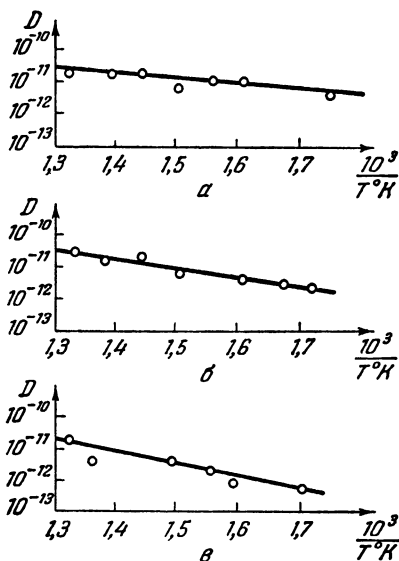


Рис. 175. Температурная зависимость коэффициентов диффузии  
 а — In  $\rightarrow$  InSb; б — Te  $\rightarrow$  InSb;  
 в — Sb  $\rightarrow$  InSb.

римости и при сопоставлении концентраций введенных атомов с концентрацией возникших вследствие этого носителей тока.

Наши опыты показали, что введение в SbZn избыточной сурьмы вплоть до весового % приводит к равнозначному увеличению концентрации носителей тока  $n$  таким образом, что  $N_{Sb}/n=1$ . При этом характер проводимости SbZn остается дырочным, и введение сурьмы приводит лишь к соответствующему увеличению концентрации дырок. Такие же данные были нами получены и для олова. Это дает основание предпо-

лагать, что сурьма и олово перемещаются в SbZn в ионизованном состоянии в виде однократно заряженных отрицательных ионов. Последнее было также подтверждено исследованием влияния электрического поля на характер диффузии сурьмы в SbZn.

Другим интерметаллическим соединением, в котором нами исследовалась диффузия, является антимонид индия InSb [26]. Антимонид индия принадлежит к группе интерметаллических полупроводниковых соединений

типа  $A_{III}B_V$  со структурой цинковой обманки. Коэффициенты диффузии в этом соединении были нами измерены для трех элементов — In, Sb и Te в температурном интервале  $300-500^\circ\text{C}$ . Измерения производились по методу последовательного снятия слоев с использованием радиоактивных изотопов In-114, Sb-124 и Te-127 в качестве индикаторов (рис. 175).

Как видно из графиков (рис. 175), экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые линии. Зависи-

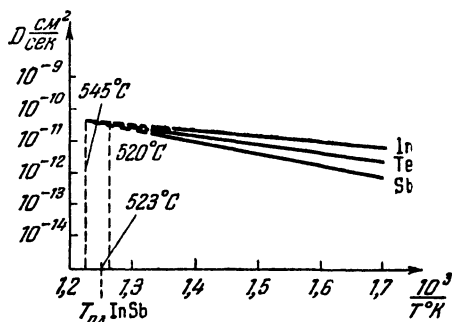


Рис. 176. Температурная зависимость коэффициентов диффузии In, Te и Sb в InSb (экстраполяция к высоким температурам).

мость коэффициентов диффузии от температуры для In, Sb, Te может быть записана в виде следующих уравнений:

$$D_{\text{In} \rightarrow \text{InSb}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{0,28}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Sb} \rightarrow \text{InSb}} = 1,4 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{0,75}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_{\text{Te} \rightarrow \text{InSb}} = 1,7 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{0,57}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Из графиков (рис. 176) также видно, что коэффициенты диффузии In, Sb и Te в InSb при одной и той же температуре диффузионного отжига убывают при переходе от In к Te и далее к Sb. С ростом температуры это различие уменьшается. Экстраполяция полученных данных в область более высоких температур (рис. 176) показывает, что

вблизи температуры плавления InSb коэффициенты диффузии In, Te и Sb имеют одно и то же значение. Это является (как и в случае диффузии в SbZn), видимо, следствием резкого снижения вблизи температуры плавления потенциальных барьеров между узлами кристаллической решетки, так что перемещения атомов (или ионов) различных элементов становятся более или менее равно затруднительными.

Различия в значениях энергии активации при диффузии In, Te и Sb в InSb тесным образом связаны с механизмом влияния этих элементов на электрические свойства InSb. Как известно, обычная методика синтезирования InSb сплавлением в стехиометрической пропорции исходных компонент приводит к образованию слитков с дырочной проводимостью. Последнее, видимо, обусловлено тем, что из-за резкого различия в упругости паров In и Sb слитки всегда образуются с некоторым дефицитом сурьмы, что и приводит к дырочной проводимости. Введение в InSb примеси теллура меняет характер проводимости с дырочного на электронный. Это изменение проводимости связано с замещением в решетке InSb с тетраэдрической ковалентной связью пентавалентной сурьмы шестивалентным теллуrom.

Наличие в кристаллах InSb большого числа вакантных узлов сурьмы приводит к тому, что диффузия теллура, как и диффузия сурьмы, может осуществляться перемещениями по вакансиям. При этом, как и следовало ожидать, энергия активации для сурьмы (самодиффузия) больше, нежели для теллура.

Сложнее обстоит вопрос с интерпретацией данных по диффузии In в InSb. Наблюдающееся здесь небольшое значение энергии активации позволяет предположить, что диффузия In в InSb происходит по междоузлиям в виде нейтральных атомов или положительных ионов. Однако в последнем случае избыточный In должен изменять характер проводимости InSb с дырочного на электронный, чего на самом деле не наблюдается.

Третье исследованное нами интерметаллическое соединение — антимонид галлия GaSb [27]. Оно также принадлежит к полупроводниковым соединениям типа  $A_{III}B$  и имеет структуру цинковой обманки. Исследовани

диффузии проводилось с помощью радиоактивных изотопов на монокристаллических образцах GaSb *p*-типа, изготовленных зонным плавлением. Были измерены коэффициенты диффузии In, Sn, Sb, Se \*) и Te в интервале температур 320—650° С. Полученные результаты приводятся в табл. 44 (см. также рис. 177 и табл. 45).

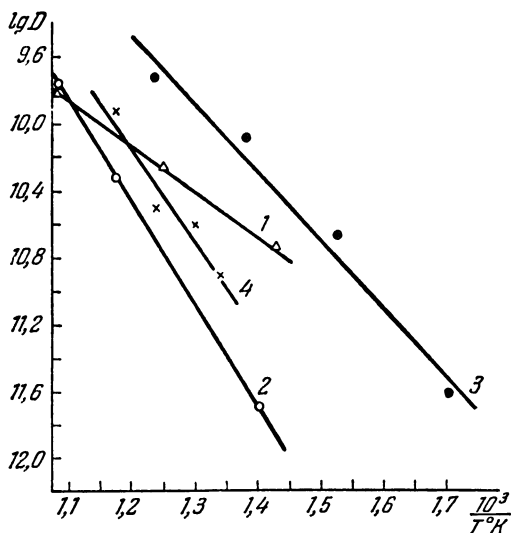


Рис. 177. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в Ga Sb.  
1 — In, 2 — Te, 3 — Sn, 4 — Sb.

Одновременно с диффузионными исследованиями нами изучалось также влияние примесей In, Sb, Se и Te на электрические свойства GaSb. Эти элементы вводились в GaSb в количестве 0,1 вес. % путем зонной разгонки или сплавлением в эвакуированных и отпаянных кварцевых ампулах при многократном и тщательном перемешивании расплава. Исследование микрошлифов показало, что слитки имели монокристаллическое или крупнокристаллическое (два-три кристалла) строение. Изготовленные из слитков образцы служили для исследования температурной

\*) Данные, полученные для Se, носят ориентировочный характер.



зависимости электропроводности и эффекта Холла. Исследования были выполнены в температурном интервале от  $-120$  до  $+680^\circ\text{C}$  (табл. 46).

Из приведенных данных видно, что In не меняет характера проводимости и мало изменяет первоначальную величину удельной проводимости образцов. Добавка сурьмы

Т а б л и ц а 44  
Коэффициенты диффузии при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	In	Sn	Sb	Se	Te
	$D \cdot 10^{11},$ $\text{см}^2/\text{сек}$	$D \cdot 10^{11},$ $\text{см}^2/\text{сек}$	$D \cdot 10^{11},$ $\text{см}^2/\text{сек}$	$D \cdot 10^{11},$ $\text{см}^2/\text{сек}$	$D \cdot 10^{11},$ $\text{см}^2/\text{сек}$
320	—	0,220	—	—	—
383	—	2,2	—	—	—
400	1,30	—	—	0,020	0,06
450	2,10	8,0	—	—	0,47
470	—	—	1,4	—	—
500	—	—	2,2	—	—
535	—	—	2,8	—	—
550	9,0	—	—	—	1,2
570	—	50	28	—	—
600	—	—	—	—	—
650	17	—	—	14,0	42,0

Т а б л и ц а 45  
Диффузионные параметры и ковалентные радиусы  
при диффузии некоторых элементов в GaSb

Элемент	$D_0 \cdot 10^5,$ $\text{см}^2/\text{сек}$	$Q, \text{ эв}$	Ковалентный радиус, Å	Число валентных электронов
In	0,012	0,53	1,44	3
Sn	2,4	0,80	1,40	4
Sb	870	1,13	1,36	5
Te	38	1,2	1,32	6

также не изменяет характера проводимости GaSb, но несколько уменьшает первоначальную величину удельной проводимости образцов (почти в два раза). Добавки же селена и теллура изменяют характер проводимости образ-

цов с дырочного на электронный. При этом введение теллура приводит к значительно большему увеличению концентрации носителей тока и их подвижности, нежели введение селена. Полученные нами результаты находятся в согласии с данными [28].

Таблица 46

Влияние примесей In, Sb, Se и Te на электрические свойства GaSb (комнатная температура)

Примесь № образца	Исходный материал	In		Sb		Se		Te	
		41	43	32	33	11	13	22	23
1. Тип проводимости . . .	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>
2. Удельная проводимость, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . .	20,5—26	19,8	19,6	12	16,4	20,6	26,8	565	498
3. Концентрация носителей тока $\times 10^{-17}, \text{см}^{-3}$	1 ÷ 5	2,5	2,4	2,0	2,0	4,4	3,7	19	18
4. Подвижность, $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ . .	345—550	580	593	425	596	348	534	2140	2000

Влияние температуры на удельную электропроводность и постоянную Холла различных образцов GaSb иллюстрируется графиками (рис. 178, а и б).

Из этих графиков видно, что в области высоких температур, начиная примерно с  $400^\circ \text{C}$ , значения удельной электропроводности различных образцов укладываются на прямую линию, соответствующую собственной проводимости. Ширина запрещенной зоны  $\Delta E$ , вычисленная из значения тангенса угла наклона участка собственной проводимости, составляет 0,78—0,80 эв, что находится в хорошем согласии с ранее полученными данными [29].

Для дырочных образцов (с примесью In и Sb) постоянная Холла  $R$  с ростом температуры убывает и при  $\sim 400^\circ \text{C}$  меняет знак (см. графики 1 и 2 рис. 178, б), что

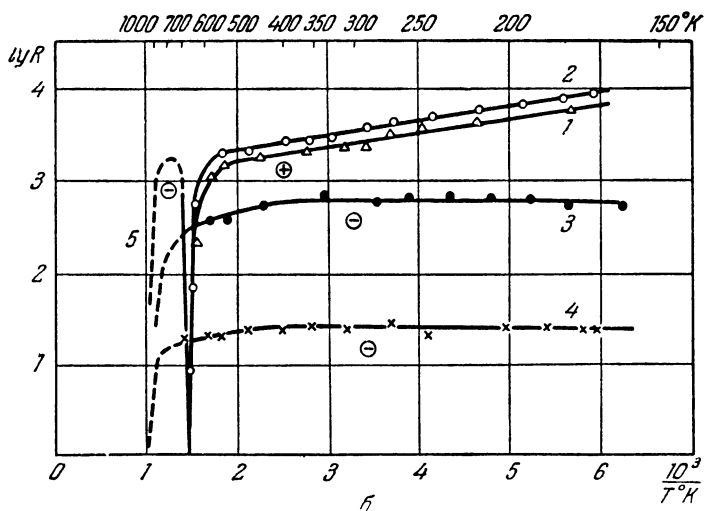
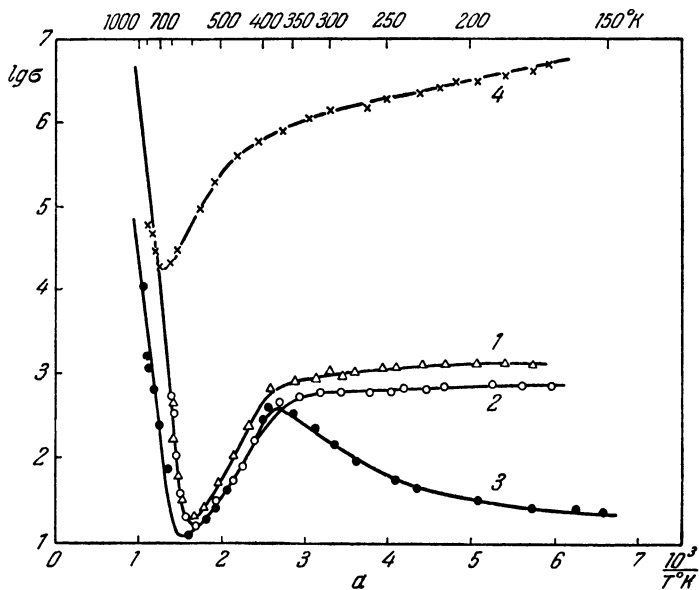


Рис. 178. Влияние температуры на удельную электропроводность  $a$  и постоянную Холла  $b$  образцов GaSb с примесями индия 1, сурьмы 2, селена 3 и теллура 4.

⊕ и ⊖ — указывают на знак постоянной Холла. Кривая 5 служит продолжением кривых 1 и 2 с измененным знаком постоянной Холла.

соответствует переходу в область собственной проводимости (см. графики 1 и 2 рис. 178, а). В области низких температур (до смены знака) графики зависимости  $\lg R = f(T)$  имеют небольшой наклон, соответствующий  $\Delta E_p \approx 0,05$  эв.

Для электронных образцов (с добавками Se и Te) постоянная Холла в области низких температур (от  $-120$  до  $+100^\circ$  С) почти совершенно не изменяется и лишь с приближением к области собственной проводимости начинает резко убывать. Донорные уровни, вносимые атомами Se и Te в энергетический спектр электронов GaSb, располагаются, видимо, настолько близко к границе зоны проводимости, что в исследованной нами области температур не обнаруживаются.

Представляется целесообразным обратить внимание на некоторые выводы, вытекающие из полученных нами экспериментальных результатов. Из данных табл. 45 видно, что энергия активации при диффузии примесных атомов в GaSb возрастает в ряду In, Sn, Sb, Te. В такой же последовательности возрастает и степень влияния этих элементов на электрические свойства антимионида галлия \*). Такая корреляция не случайна. Степень влияния примесей на электропроводность полупроводников определяется их растворимостью и ионизуемостью в исследуемом веществе. С другой стороны, растворимость и диффузия взаимосвязаны. Так, малая энергия активации свидетельствует о неустойчивом состоянии примесного атома в решетке основного вещества. А это приводит к уменьшению растворимости и увеличению скорости диффузии (см. гл. III).

В табл. 45 обращает на себя внимание и другое обстоятельство: убывание энергии активации по мере увеличения ионного радиуса диффундирующей частицы. Однако это, вероятно, связано не столько с размерами ионных радиусов, сколько с числом валентных электронов, обеспечивающих связь этих примесных атомов в решетке GaSb. Как известно, в соединениях типа  $A_{III}B_V$ , к которым принадлежит GaSb, ковалентная связь в кристаллической решетке осуществляется с помощью восьмивалентных электронов, из которых три принадлежат атому  $A_{III}$ ,

\*) О влиянии Sn на электрические свойства GaSb см. [30].

а пять — атому В<sub>V</sub>. Если считать энергию связи в решетке GaSb равномерно распределенной между всеми связывающими электронами, то при образовании твердого раствора замещения атомы элементов с большим числом валентных электронов будут сильнее связаны с атомами решетки GaSb, нежели атомы элементов с меньшим числом валентных электронов. Это и следует из экспериментальных данных, приведенных в табл. 45.

Эйзен и Бирченол [31] также исследовали с помощью радиоактивных изотопов самодиффузию в InSb и GaSb. Измерения производились в узком интервале температур: от 478 до 520° С для InSb и от 658 до 700° С для GaSb (табл. 47).

Т а б л и ц а 47

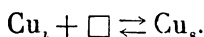
Диффузионные параметры для самодиффузии в InSb и GaSb по Эйзену и Бирченолу [31]

Соединение	Q, ккал/моль	D <sub>0</sub> , см <sup>2</sup> /сек	Верхняя граница для D <sub>0</sub> , см <sup>2</sup> /сек	Нижняя граница для D <sub>0</sub> , см <sup>2</sup> /сек
InSb	In 41,8±5,9	0,05	0,55	0,0004
	Sb 44,6±7,8	0,05	0,83	0,00034
GaSb	Ga 72,6±8,4	3,2·10 <sup>3</sup>	2,7·10 <sup>5</sup>	39
	Sb 79,4±2,6	3,4·10 <sup>4</sup>	1,3·10 <sup>5</sup>	8,5·10 <sup>3</sup>

Данные работы [31] значительно расходятся с нашими. По данным [31] энергия активации Ga и Sb в GaSb превышает соответствующие значения энергии активации при диффузии этих элементов в германии и кремнии, что является весьма парадоксальным. Небольшой температурный интервал измерений коэффициентов диффузии и значительный разброс экспериментальных данных в этой работе мог привести к неправильной оценке диффузионных параметров.

Фуллер и Вьелам [32] исследовали диффузию меди в арсениде галлия GaAs. Результаты их исследования показали, что медь обладает здесь аномально большой скоро-

стью диффузии, сравнимой со скоростью диффузии меди в кремнии и германии. Так, при  $1000^\circ\text{C}$  среднее значение коэффициента диффузии Cu в GaAs  $\sim 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Авторы полагают, что механизм диффузии Cu в GaAs аналогичен механизму диффузии Cu в Ge и Si: медь перемещается по междоузлиям с большой скоростью и при встрече с вакансиями реагирует с последними, образуя атомы (ионы) замещения



В работе [32] также исследовалось влияние меди на электрические свойства GaAs. Установлено, что медь является в GaAs акцептором с энергией активации, равной  $\sim 0,06 \text{ эв}$ . Были также обнаружены более глубокие уровни меди в GaAs, но точное определение их затруднялось наличием других примесей в исходных кристаллах.

Каннел [34] исследовал диффузию цинка в GaAs в зависимости от концентрации. Оказалось, что при больших концентрациях цинка диффузия его в GaAs значительно меньше, нежели при малых концентрациях. Автор [34] предполагает, что различие в скорости диффузии здесь связано со степенью ионизации атомов цинка при различном содержании его в GaAs.

Хельми и Кемп [35] исследовали диффузию цинка в слитках InSb, легированных теллуром. Определение коэффициентов диффузии производилось по расположению границы  $p-n$ -перехода. Для того чтобы исключить собственную проводимость, граница перехода определялась при  $77^\circ\text{K}$  с помощью нагретого вольфрамового зонда. Обычно она располагалась на расстояниях от 5 до 81  $\mu\text{м}$  от поверхности и измерялась с помощью интерферометра. Коэффициенты диффузии были измерены при различных температурах в интервале  $350-500^\circ\text{C}$ . В этой области полученные результаты хорошо описываются уравнением

$$D = 1,6 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{53\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Погрешность в определении энергии активации оценивается авторами в  $\pm 6000 \text{ кал/моль}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Агеев, Природа химической связи в металлических сплавах, Изд. АН СССР (1947).
  2. Б. Болтакс и В. Жوزه, ЖТФ 18, 1459 (1948).
  3. Б. Болтакс, ДАН СССР 64, 487 (1949).
  4. Б. Болтакс, ДАН СССР 64, 653 (1949).
  5. Б. Болтакс, ЖТФ 20, 180 (1950).
  6. Б. Болтакс, В. Жوزه, Изв. АН СССР, сер. физич. 16, 2, 155 (1952).
  7. Новые полупроводниковые материалы. Перевод с английского под ред. Б. Т. Коломпыца, ИЛ (1958).
  8. J. Anderson, J. Richards, J. Chem. Soc. 537 (1946).
  9. J. Bloem F. Kroger, Philips Res. Reports 12, 4, 281 (1957).
  10. J. Bloem, F. Kroger, Philips Res. Reports 12, 4, 303 (1957).
  11. W. Scanlon, R. Brebrick, Physica 20, 1091 (1954).
  12. J. Bloem, Philips Res. Reports 11, 273 (1956).
  13. E. Brady, J. Electrochem. Soc. 101, 9, 466 (1954).
  14. D. Lamson, J. Appl. Phys. 22, 12, 1444 (1951).
  15. Б. Болтакс, Ю. Мохов, ЖТФ 26, 11, 2448 (1956).
  16. Б. Болтакс, Ю. Мохов, ЖТФ 28, 5, 1046 (1958).
  17. Б. Болтакс, ЖТФ 25, 4, 767 (1955).
  18. E. Sesso, J. Chem. Phys. 29, 2, 406 (1958).
  19. О. Кубашевский, Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, ИЛ (1955).
  20. K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, Berlin (1955).
  21. В. Архаров и С. Мордашев, Физика металлов и металлосоединения 1, 2, 273 (1955); 1, 2, 281 (1955).
  22. Б. Болтакс, ДАН СССР 100, 5, 901 (1955).
  23. A. Smith, Phys. Rev. 32, 178 (1911).
  24. M. Telkes J. Appl. Phys. 18, 1116 (1947).
  25. H. Bruns, G. Lautz, Z. Naturforsch. 9a, 7/8, 694 (1954).
  26. Б. Болтакс, Г. Куликов, ЖТФ 27, 1, 82 (1957).
  27. Б. Болтакс, Ю. Гуторов, ЖТФ (в печати).
  28. K. Smirnov, Чех. физ. журн. 1, 39 (1956).
  29. H. Leifer, W. Dunlap, Phys. Rev. 95, 51 (1954).
  30. O. Folberth, E. Shilman. Z. Naturforsch. 12a, 11, 943 (1957).
  31. F. Eisen, E. Buchenall, Acta Metallurgica 52, 265 (1957).
  32. C. Fuller, J. Whelam, J. Phys. Chem. Solids. 6, 173 (1958).
  33. R. Clarke, J. Appl. Phys. 30, 7, 957 (1959).
  34. A. Cunnell, Nature, V. 182, 1158 (L), 25 (1958).
  35. K. Hulme und J. Kemp, J. Phys. Chem. Solids. 10, 4, 335 (1959).
-

## Г Л А В А XI

# РАСТВОРИМОСТЬ ПРИМЕСЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

### § 1. Введение

В предыдущих главах уже указывалось, что скорость диффузии и растворимость примесей в твердых телах тесно связаны друг с другом. Оба эти явления обуславливаются концентрацией вакантных мест, куда могут попасть примесные атомы (ионы), и энергией связи примесных атомов с атомами (ионами) основного вещества. Поэтому всестороннее исследование процессов взаимодействия примесей с атомами основного вещества требует одновременного изучения как диффузии, так и растворимости. С другой стороны, проблема растворимости примесей в полупроводниках и сама по себе имеет актуальное значение.

Известно, что введением примесей удастся в широких пределах и в желаемом направлении изменять физические свойства полупроводников, получая при этом полупроводниковые материалы с заданными электрическими параметрами. Технология изготовления таких материалов связана с созданием твердых растворов с дозированной концентрацией примесных атомов, которые обычно вводятся в исходные материалы при высокой температуре — в процессе плавления или путем диффузионного насыщения. Последующее охлаждение приводит, зачастую, к возникновению пересыщенных твердых растворов, которые затем медленно распадаются, приближаясь к равновесному состоянию. Скорость распада твердых растворов также связана со скоростью диффузии примесных атомов. Проблема распада твердых растворов приобрела в последнее время важное значение для ряда прикладных задач полупроводниковой техники.



В отличие от металлов и сплавов, где трудами многих ученых на протяжении ряда десятилетий в области исследования процессов образования и распада твердых растворов уже накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал, полупроводниковое материаловедение находится еще в самой начальной стадии своего развития. В настоящей главе мы попытались кратко изложить некоторые вопросы теории образования и распада твердых растворов в полупроводниках и обобщить имеющееся небольшое количество экспериментальных данных.

## § 2. Основные закономерности образования твердых растворов

Исследования диаграмм состояний бинарных систем показали, что при введении одного элемента в кристаллическую решетку другого до определенных концентраций наблюдаются однородные области без возникновения новых фаз. Такие области однородности принято называть твердыми растворами. Различают три типа твердых растворов: 1) твердые растворы замещения, 2) твердые растворы внедрения, 3) твердые растворы вычитания.

Твердые растворы замещения характеризуются тем, что атомы растворенного вещества занимают нормальные положения в узлах кристаллической решетки растворителя, не изменяя структуры последнего (рис. 179, а, б).

Твердые растворы внедрения образуются при внедрении растворенных атомов в междоузлия кристаллической решетки растворителя (рис. 179, в). Обычно они возникают при растворении в кристаллах элементов с малыми атомными радиусами (Li, B, H, N, C, а также O).

Твердые растворы вычитания характерны для химических соединений переходных элементов с серой, селеном и теллуrom, а также для некоторых окислов. В таких твердых растворах некоторые узлы кристаллической решетки одной из компонент оказываются вакантными (рис. 179, г). Твердые растворы вычитания (иногда их называют соединениями с «дефектными решетками») в большинстве своем являются полупроводниками.

Из первых двух типов твердых растворов (замещения и внедрения) наиболее распространенным для полупро-

водников (как и для металлов) является первый. Поэтому рассматриваемые ниже закономерности в основном относятся именно к этому типу твердых растворов.

Необходимым условием образования твердого раствора замещения является близость атомных размеров атомов растворителя и растворенного вещества. Эмпирически установлено, что если атомные размеры растворителя

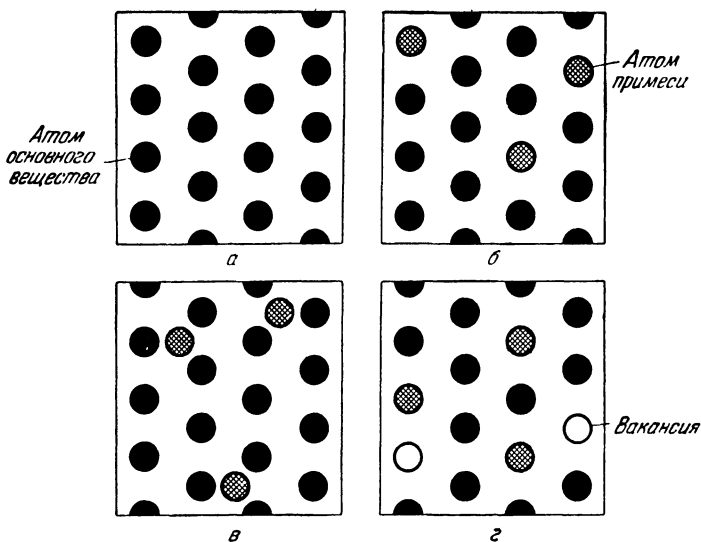


Рис. 179. Твердые растворы.

а — исходное вещество; б — твердый раствор замещения; в — твердый раствор внедрения; г — твердый раствор вычитания.

и растворенного вещества различаются больше чем на 14%, возможность образования твердого раствора замещения весьма ограничена. Напротив, когда атомные размеры различаются меньше чем на 14% («благоприятный» геометрический фактор), твердые растворы замещения могут возникать до значительных концентраций растворенного вещества. Однако для образования твердого раствора замещения необходимо не только соблюдение геометрического фактора: важную роль играет также сходство строения внешних электронных оболочек атомов и близость

кристаллических структур растворителя и растворенного вещества. Благоприятное сочетание всех указанных здесь условий приводит к возникновению непрерывного ряда твердых растворов, когда одно вещество может в неограниченном количестве растворяться в другом. Примером непрерывного ряда твердых растворов является, например, система германий — кремний.

Если указанные выше условия неполностью соблюдаются, то это приводит к возникновению твердых растворов тем более ограниченных, чем больше различаются между собой растворитель и растворенное вещество.

При образовании твердых растворов замещения в металлах или элементарных полупроводниках существенную роль играет также разность значений электроотрицательностей (или электронного сродства) атомов растворителя и растворенного вещества. Большое различие здесь даже при благоприятном сочетании других факторов приводит к образованию химических соединений вместо твердых растворов.

В настоящее время еще не существует законченной физической теории твердых растворов. Однако теоретические исследования, выполненные Юм-Розери, Конобеевским, Джонсом и др. [1—10], позволяют сформулировать некоторые квантовомеханические условия возникновения и стабильного существования той или иной фазы при взаимном растворении двух веществ. Так, Конобеевский [4—5] указал, что при образовании твердых растворов происходит изменение энергии валентных электронов. При этом с увеличением концентрации электронов (в расчете на один атом) энергия валентных электронов вначале понижается, что дает дополнительную энергию связи в решетке, а затем резко возрастает. Поэтому некоторые решетки оказываются особенно стабильными при приближении к определенным концентрациям электронов, а при переходе через эти значения становятся неустойчивыми. Джонсу [6—7] удалось связать рациональные соотношения чисел валентных электронов на атом, эмпирически установленных Юм-Розери [2] для существования стабильных фаз, с заполнением бриллюэновских зон.

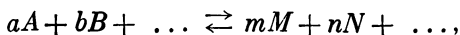
В последние годы широкое развитие получили также термодинамические исследования твердых растворов.

Общие термодинамические закономерности позволяют установить связь между зависимостью термодинамических потенциалов от концентрации и изменением границы твердой растворимости, а также решать другие важные задачи металловедения. Эти вопросы подробно рассмотрены в монографии К. Вагнера «Термодинамика сплавов» [11], а также частично в книге Я. Уманского и др. «Физическое металловедение» [12].

### § 3. «Разбавленные» твердые растворы в полупроводниках. Аналогия со слабыми электролитами

Большинство задач, представляющих интерес для физики полупроводников, связано с влиянием малых концентраций примесей на полупроводниковые свойства вещества. В этом случае примесные атомы, растворенные в полупроводниковом кристалле, находятся так далеко друг от друга, что в первом приближении можно пренебречь их взаимодействием и учитывать лишь взаимодействие между примесями и атомами (или ионами) основного вещества. Такие твердые растворы могут быть названы разбавленными. Примесные атомы, образующие разбавленные твердые растворы в полупроводниках, находятся частично в ионизованном, а частично в нейтральном состояниях. Соотношение между концентрацией ионизованных и нейтральных атомов в полупроводниках зависит от температуры: с повышением температуры возрастает концентрация ионизованных примесей и убывает концентрация примесей, оставшихся в нейтральном состоянии. При этом существует тесная аналогия между процессом ионизации примесей в полупроводниках и процессом диссоциации ионных веществ в водных растворах. Это позволяет воспользоваться некоторыми законами физической химии для решения задач, связанных с растворимостью и ионизуемостью примесей в полупроводниках.

Одним из основных законов физической химии, которым широко пользуются в теории полупроводников, является закон действующих масс. Этот закон основывается на химической термодинамике и для гомогенной реакции типа



может быть записан в виде

$$\frac{C_M^m C_N^n \dots}{C_A^a C_B^b \dots} = K_C(T). \quad (\text{XI},1)$$

Здесь  $C_A, C_B \dots C_M, C_N \dots$  — концентрации компонент, участвующих в реакции; величина  $K_C(T)$  является константой равновесия химической реакции и зависит только от температуры, при которой реакция происходит.

Константа равновесия  $K_C(T)$  может быть также определена как отношение скоростей прямой и обратной реакций:

$$K_C(T) = \frac{K_1}{K_2}. \quad (\text{XI},2)$$

Соотношение (XI,1), которое принято называть законом действующих масс, применимо к разбавленным растворам слабых электролитов. Однако закон действующих масс может быть применен и к растворам более высоких концентраций, если вместо концентраций пользоваться активностями компонент. При этом под активностью  $a_i$  принято понимать отношение давления пара  $p_i$  рассматриваемой компоненты в данном растворе к давлению пара  $p_i^0$  чистого вещества (компоненты):

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}. \quad (\text{XI},3a)$$

Иногда пользуются также величиной коэффициента активности  $\gamma_i$ , который определяется как отношение активности компоненты  $A_i$  к молярной доле ее в растворе  $x_i$ :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \quad (\text{XI},3b)$$

Активность и коэффициент активности являются функциями не только концентраций компонент, но также температуры и давления.

Из закона действующих масс вытекает следующий важный вывод: в условиях равновесия системы концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой таким образом, что нельзя изменять концентрацию одного из веществ, чтобы оно не вызвало изменения концентраций остальных веществ, участвующих в реакции,

до тех пор, пока константа равновесия не примет прежнего значения. Этим широко пользуются в химии, если желательно сместить реакцию в какую-нибудь сторону.

Из закона действующих масс следует также, что состояние равновесия не зависит от того, какие из веществ, участвующих в реакции, применяются в качестве исходных продуктов, так как такая реакция обратима.

Для описания процессов растворимости и ионизируемости примесей в полупроводниках используются и другие соотношения физической химии. В частности, для этих задач используются два соотношения:

1. Соотношение, связывающее относительное понижение упругости пара над раствором с относительной концентрацией (молярной долей) растворенного вещества в растворе (закон Рауля):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n}, \quad (\text{XI}, 4)$$

здесь  $n$  и  $N$  — число молей растворенного вещества и растворителя соответственно.

2. Соотношение, связывающее растворимость газа в жидкости  $x$  при постоянной температуре с его давлением  $p$  (закон Генри):

$$x = Ap. \quad (\text{XI}, 5)$$

Примером использования законов физической химии в теории полупроводников является рассматриваемая ниже электролитическая модель растворения примесей в полупроводниках, а также вопросы двух последующих параграфов.

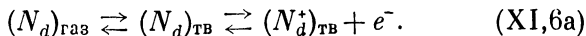
#### § 4. Электролитическая модель растворения примесей в полупроводниках. (Основы теории Рейса [13—15])

Рассмотрим примесный полупроводник электронного типа, находящийся в равновесии с донорной примесью в газовой (внешней фазе).

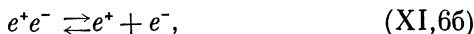
Введем следующие обозначения:  $N_d$  — концентрация доноров в полупроводнике,  $n_d$  — концентрация электронов на донорных уровнях,  $n_c$  — концентрация электронов в зоне проводимости,  $v_n$  — концентрация дырок

в валентной зоне,  $E_d$  — энергия ионизации доноров (положение донорного уровня) и  $\mu$  — уровень химического потенциала, отсчитываемые от середины запрещенной зоны. Для простоты будем считать, что эффективные массы электронов и дырок равны массе свободного электрона.

Поскольку в объеме полупроводника донорная примесь  $N_d$  частично диссоциирует на ионы  $N_d^+$  и электроны  $e^-$ , то процесс растворения может быть записан в виде следующей «химической» реакции:



Одновременно с этим в полупроводнике происходит процесс «диссоциации» и «ассоциации» электронов и дырок самого полупроводника: переход электронов из валентной зоны в зону проводимости и обратная рекомбинация. Этот процесс можно также выразить в виде «химической» реакции



где через  $e^+$  обозначим дырки.

Концентрация электронов на донорных уровнях, как это было показано выше (см. гл. I), может быть представлена в виде

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_d - \mu}{kT}\right)}. \quad (\text{XI,7})$$

Если воспользоваться законом Генри, применив его к неионизованным донорам в полупроводнике (их концентрация равна  $n_d$ ), то получим следующее выражение для «донорного давления»:

$$p_d = K'_d \left[ \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_d - \mu}{kT}\right)} \right], \quad (\text{XI,8})$$

где  $K'_d$  — константа, зависящая от температуры. В области собственной проводимости  $\mu = 0$  \*), и тогда

$$(p_d)_{\text{собств}} = p_d^0 = \frac{K'_d N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)} = K_d N_d, \quad (\text{XI,9})$$

---

\*) Здесь отсчет энергии будем вести от середины запрещенной зоны.

где  $K_d$  — константа, связанная с  $K'_d$  соотношением

$$K'_d = K_d \left( 1 + \frac{1}{2} \exp \frac{E_d}{kT} \right). \quad (\text{XI}, 10)$$

Отсюда

$$p_d = K_d \frac{1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{E_d}{kT} \right)}{1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{E_d - \mu}{kT} \right)} N_d = K_d \gamma_d N_d, \quad (\text{XI}, 11)$$

где

$$\gamma_d = \frac{1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{E_d}{kT} \right)}{1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{E_d - \mu}{kT} \right)} \quad (\text{XI}, 12)$$

представляет собою «коэффициент активности» доноров, который стремится к единице при безграничном разбавлении (когда  $\mu = 0$ , т. е. когда имеет место собственная проводимость).

Аналогичные формулы могут быть получены и для случая дырочного полупроводника:

$$p_a = K_a \gamma_a N_a, \quad (\text{XI}, 13)$$

где

$$\gamma_a = \frac{1 + \frac{1}{2} \exp \left( -\frac{E_a}{kT} \right)}{1 + \frac{1}{2} \exp \left( -\frac{E_a - \mu}{kT} \right)}. \quad (\text{XI}, 14)$$

Здесь  $\gamma_a$  — «коэффициент активности»,  $N_a$  — концентрация акцепторов,  $E_a$  — энергия активации акцепторов, отсчитываемая от середины запрещенной зоны.

Использованная выше аналогия с диссоциацией молекул в разбавленном электролите становится более точной, когда

$$E_d \approx E_c \gg kT + \mu$$

и

$$-E_a \approx E_v = E_c \gg -\mu + kT.$$

В этом случае можно воспользоваться классической статистикой и концентрацию электронов на донорных



уровнях  $n_d$  вместо (XI,7) выразить формулой

$$n_d = 2N_d \exp\left(-\frac{E_c - \mu}{kT}\right), \quad (\text{XI},15)$$

и то же для концентрации дырок на акцепторных уровнях  $v_a$ :

$$v_a = 2N_a \exp\left(-\frac{E_c + \mu}{kT}\right). \quad (\text{XI},16)$$

Вернемся теперь к «химическим» реакциям (XI,6а) и (XI,6б), имеющим место при растворении доноров в полупроводнике, и применим к ним закон действующих масс. Для реакции (XI,6а) (в твердой фазе) закон действующих масс может быть записан в виде

$$\frac{[N_{\text{ТВ}}^+][e^-]}{[N_{\text{ТВ}}]} = K_*, \quad (\text{XI},17)$$

где символы с квадратными скобками обозначают концентрации соответствующих частиц:

$[N_{\text{ТВ}}^+] = N_d^+ = N_d - n_d$  — концентрация ионизованных доноров,

$[e^-] = n_c$  — концентрация электронов в зоне проводимости,

$[N_{\text{ТВ}}] = n_d$  — концентрация неионизованных доноров.

Отсюда (XI,17) можно записать также в виде

$$\frac{(N_d - n_d) n_c}{n_d} = K_*. \quad (\text{XI},18)$$

Предполагая, что  $n_d \ll N_d$ , получаем

$$\frac{N_d n_c}{n_d} = K_*. \quad (\text{XI},19)$$

Поскольку в случае применимости классической статистики

$$n_c = \frac{2}{i^{3/2}} (2\pi m kT)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - \mu}{kT}\right) \equiv \Gamma \cdot \exp\left(-\frac{E_c - \mu}{kT}\right), \quad (\text{XI},20)$$

то, подставив (XI,15) и (XI,20) в (XI,19), получаем, что

$$K_* = \frac{\Gamma}{2}. \quad (\text{XI},21)$$

Применение закона действующих масс к реакции диссоциации решетки (XI,66) дает

$$[e^+][e^-] = K_0 \quad (\text{XI,22})$$

или

$$n_c v_v = K_0 = n_i^2. \quad (\text{XI,23})$$

Записав условие нейтральности для рассмотренной системы в виде

$$N_d^+ + v_v = n_c, \quad (\text{XI,24})$$

или

$$N_d = n_c + n_d - v_v \approx n_c - v_v \quad (\text{так как } n_d \ll N_d), \quad (\text{XI, 25})$$

получаем три уравнения (XI, 26), (XI, 27) и (XI, 28), позволяющие связать концентрацию доноров  $N_d$  с константами равновесия  $K_+$  и  $K_0$ . Действительно, из (XI, 23) и (XI,19) следует, что

$$v_v = \frac{n_i^2}{n_c} = \frac{n_i^2 N_d}{K_+ n_d}. \quad (\text{XI,26})$$

Подставив  $n_c$  из (XI, 19) и  $v_v$  из (XI, 26) в формулу (XI, 25), получаем

$$N_d = \frac{K_+ n_d}{N_d} - \frac{n_i^2 N_d}{K_+ n_d}, \quad (\text{XI,27})$$

откуда

$$N_d = \frac{K_d}{\sqrt{K_d + n_i^2}}; \quad (\text{XI,28})$$

здесь  $K_d = K_+ n_d$ .

Аналогичная формула может быть также получена и для концентрации акцепторов

$$N_a = \frac{K_a}{\sqrt{K_a + n_i^2}}, \quad (\text{XI,29})$$

где

$$K_a = K_- \cdot n_a; \quad K_- = \frac{N_a v_v}{v_a} = K_+. \quad (\text{XI,30})$$

Здесь  $K_d$  и  $K_a$  являются функциями только температуры. В соответствии с формулами теплового равновесия носителей тока в полупроводниках температурная зависимость

их выражается соотношением

$$K_{d, a} \sim T^{3/2} \exp\left(\frac{B}{T}\right). \quad (\text{XI}, 31)$$

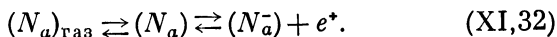
Поскольку равновесие реакции  $N_{\text{газ}} \rightleftharpoons N_{\text{ТВ}}$  может быть сдвинуто в зависимости от температуры в ту или в другую сторону, то формула (XI,28) (или аналогично (XI,29)) выражает температурную зависимость растворимости примесей в твердой фазе (в полупроводнике).

Представляется интересным проследить температурную зависимость растворимости в областях низких и высоких температур. В области низких температур  $K_d > n_i^2$ , и растворимость доноров  $N_d$  с ростом температуры возрастает пропорционально  $K_d^{1/2}$  (см. (XI,28)). В области высоких температур, когда  $n_i^2 > K_d$ , растворимость начинает убывать. То же имеет место и для растворимости акцепторов  $N_a$  (см. (XI,29)). Такая ретроградная растворимость действительно наблюдается экспериментально для ряда полупроводниковых систем и будет нами подробнее рассмотрена ниже (§ 10).

Следует также отметить, что приведенные выше формулы, полученные применением закона Генри и закона действующих масс к реакции растворения и ионизуемости примесей в полупроводниках, могут быть также использованы для получения данных об электронных уровнях полупроводников.

### § 5. Взаимное влияние донорных и акцепторных примесей на их растворимость в полупроводниках

Рассмотрим более общий случай одновременного растворения в полупроводнике донорных и акцепторных примесей. Пусть для определенности концентрация акцепторов  $N_a$  задается предварительным допированием образца. Рассмотрим, как зависит растворимость донорных примесей от наличия акцепторных примесей в этом полупроводнике. В этом случае к двум «химическим» реакциям (XI, 6а) и (XI,6б) добавляется еще новая реакция диссоциации акцепторов в полупроводнике:



Условие нейтральности в этом случае имеет следующий вид:

$$N_d - N_a = n_c + n_d - (v_a + v_v) \quad (\text{XI,33})$$

или

$$N_d - N_a \cong n_c - v_v, \quad (\text{XI,34})$$

когда примеси почти полностью ионизованы (т. е. когда  $n_d \ll N_d$  и  $v_a \ll N_a$ ). Воспользовавшись формулой (XI,34), а также формулами (XI,19), (XI,23) и (XI,30) для констант «химических» реакций, нетрудно получить уравнение, связывающее  $N_d$  и  $N_a$  в исследуемом полупроводнике. Действительно, подставляя значения  $n_c$  и  $v_v$  из (XI,19) и (XI,26) в (XI,34), получаем

$$N_d = \frac{K_d}{N_d} - \frac{n_i^2 N_d}{K} + N_a \quad (\text{XI,35})$$

или

$$N_d^2 - \frac{K_d N_a}{(K_d + n_i^2)} N_d - \frac{K_d^2}{(K_d + n_i^2)} = 0. \quad (\text{XI,36})$$

Здесь, как и раньше,

$$K_d = K_+ n_d.$$

Обозначив  $\frac{K^2}{(K + n_i^2)} = (N_d^0)^2$ , где  $N_d^0$  — значение  $N_d$  при  $N_a = 0$ , и решив квадратное уравнение (XI,36), находим

$$N_d = \frac{(N_d^0)^2 N_a}{2K_d} + \frac{N_d^0}{2K_d} \sqrt{(N_d^0)^2 N_a^2 + 4K_d^2}. \quad (\text{XI,37})$$

Из этой формулы следует, что растворимость доноров при фиксированном значении  $K$  (при постоянной температуре) будет возрастать с увеличением содержания акцепторов в исследуемом полупроводнике. То же относится и к акцепторным примесям. Этот вывод вытекает также непосредственно из рассмотрения реакций (XI,6а), (XI,6б) и (XI,32). Дырки, образованные вследствие реакции (XI,32), могут взаимодействовать с электронами (XI,6б), и это изменит равновесие (XI,6а) в сторону больших значений  $N_d^+$ , а следовательно и  $(N_d)_{\text{тр}}$ .

Отсюда вытекает и другой важный вывод: наличие в полупроводнике донорных примесей будет уменьшать растворимость других донорных примесей. То же относится и к акцепторным примесям.

Выведенную выше формулу (XI,37) можно несколько преобразовать, исключив из нее  $K_d$  в соответствии с ранее принятым обозначением

$$(N_d^0)^2 = \frac{K_d^2}{(K_d + n_i^2)}.$$

При этом она принимает следующий вид:

$$N_d = \frac{N_a}{1 + \left[ 1 + \left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2 \right]^{1/2}} + \left\{ \left[ \frac{N_a}{1 + \left[ 1 + \left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2 \right]^{1/2}} \right]^2 + (N_d^0)^2 \right\}^{1/2}. \quad (\text{XI},38)$$

Представляет интерес частный случай, когда  $N_a \gg N_d$ .

При этом можно считать  $(N_d^0)^2 \ll \frac{N_a}{\left\{ 1 + \left[ 1 + \left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^2}$ ,

и тогда (XI,38) принимает вид

$$N_d = \frac{2N_a}{1 + \left[ 1 + \left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2 \right]^{1/2}}. \quad (\text{XI},39)$$

Температурная зависимость растворимости здесь определяется только членом  $\left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2$ . Если этот член очень мал, тогда

$$N_d \approx N_a, \quad (\text{XI},40)$$

и растворимость не зависит от температуры.

В заключение следует отметить, что зависимость растворимости доноров от наличия акцепторов вида (XI,37) (или, что то же, (XI,38)) имеет место только в том случае, когда акцепторы можно считать неподвижными, т. е. когда скорость диффузии их очень мала по сравнению со ско-

ростью диффузии вводимых доноров. Невыполнение этого условия может привести к гетерогенным процессам, которые значительно усложняют эту зависимость. Для того чтобы зависимость растворимости доноров от наличия акцепторов была достаточно сильной, необходимо, чтобы решетка была слабо диссоциирована (чтобы было мало носителей тока). При высоких температурах, когда наступает собственная проводимость, это условие не выполняется, и тогда зависимость растворимости доноров от наличия акцепторов в исследуемом полупроводнике становится значительно менее чувствительной.

Изложенное здесь в равной мере относится и к процессу растворимости акцепторных примесей в полупроводниковом материале, допированном неподвижной донорной примесью.

## § 6. Растворимость и комплексообразование.

### Учет кулоновского взаимодействия между ионизованными примесями

Выше уже указывалось, что кулоновское взаимодействие между ионизованными донорными и акцепторными примесями в полупроводниках может привести к возникновению метастабильных ассоциаций — комплексов, которые влияют на скорость диффузии. Возникновение таких комплексов может также влиять и на процессы растворимости примесей в полупроводниках (см. работу [15]).

Пусть при введении доноров в полупроводник часть из них ( $N_d^+$ ) находится в свободном ионизованном состоянии, а другая часть, которую обозначим через  $P$ , образует комплексы, взаимодействуя с частью ионизованных акцепторов  $N_a^-$ . В этом случае

$$N_d = N_d^+ + P, \quad N_a = N_a^- + P. \quad (\text{XI}, 41)$$

Условие нейтральности запишем в виде

$$N_d^+ + v_v = P + N_a^- + n_c. \quad (\text{XI}, 42)$$

Воспользовавшись законом действующих масс для реакции с комплексообразованием, можно получить

уравнение, выражающее зависимость растворимости доноров от количества акцепторов и комплексообразования:

$$N_d = \frac{N_a}{1 + \left[ 1 + \left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2 \right]^{1/2}} + \sqrt{\left\{ \frac{N_a}{1 + \left[ 1 + \left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2 \right]^{1/2}} \right\}^2 + (N_d^0)^2} + \frac{\pi N_a (N_d^0)^2 \left\{ 1 + \left[ 1 + \left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}}{2 + \pi (N_d^0)^2 \left\{ 1 + \left[ 1 + \left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}}. \quad (\text{XI,43})$$

В этой формуле  $N_d^0$  означает концентрацию доноров в не допированном акцепторами полупроводнике (когда  $N_a = 0$ ), а  $\pi$  — константа реакции комплексообразования, являющаяся экспоненциальной функцией температуры

$$\pi = \gamma \exp\left(-\frac{\beta}{T}\right); \quad (\text{XI,44})$$

$\gamma$  и  $\beta$  — постоянные. При высоких температурах, когда  $\frac{2n_i}{N_d^0} \gg 1$ , формула (XI,43) принимает вид

$$N_d = N_d^0 + \left\{ \frac{\pi (N_d^0)^2 \left[ 1 + \sqrt{1 + \left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2} \right]}{2 + \pi (N_d^0)^2 \left[ 1 + \sqrt{1 + \left( \frac{2n_i}{N_d^0} \right)^2} \right]} \right\} N_a. \quad (\text{XI,45})$$

Как видно из этой формулы, при высоких температурах  $N_d$  является линейной функцией  $N_a$ , в которую  $\pi$  входит в качестве параметра. Измерение  $N_d = f(N_a)$  при заданной температуре дает независимый метод определения  $\pi$ .

## § 7. О коэффициенте сегрегации. Зависимость коэффициента сегрегации от температуры

С растворимостью примесей в кристаллах тесно связан и коэффициент сегрегации  $k_0$ , характеризующий распределение примесей между твердой и жидкой фазами вещества, находящимися в равновесии — равновесный коэффициент сегрегации. Его можно определить как отношение концентраций примесей в твердой фазе ( $N_{ТВ}$ ) и в жидкой

фазе ( $N_{\text{жидк}}$ ) при равновесии между фазами:

$$k_0 = \frac{N_{\text{ТВ}}}{N_{\text{жидк}}} . \quad (\text{XI}, 46)$$

Равновесный коэффициент сегрегации зависит от природы примесных атомов и предела растворимости их, главным образом в твердой фазе вещества. В общем случае  $k_0$  является также функцией концентрации, однако поскольку в полупроводниках обычно имеют дело с малыми

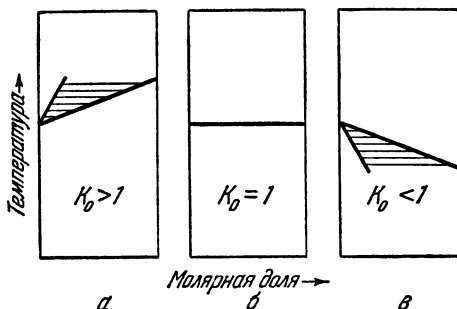


Рис. 180. Иллюстрация к определению коэффициента сегрегации  $k_0$  по фазовой диаграмме.

количества примесей, можно пренебречь концентрационной зависимостью. В этом случае коэффициент сегрегации может быть также определен как отношение линий солидуса и ликвидуса фазовой диаграммы при малой концентрации примесей (рис. 180).

Несколько лет тому назад Тормонд и Стразерс [16], пользуясь термодинамическими соотношениями для разности значений теплосодержания и энтропии системы с примесью в твердом и расплавленном состоянии, вывели следующее уравнение для коэффициента сегрегации:

$$\lg k_0 = \frac{\Delta H^{\text{пл}} - \Delta H^{\text{ТВ}}}{RT} + \frac{\sigma - \Delta S^{\text{пл}}}{R} + \lg \gamma . \quad (\text{XI}, 47)$$

Здесь  $\Delta H^{\text{пл}}$  — теплота плавления примеси (которая считается постоянной в интервале температур между точкой плавления примеси и точкой плавления основного вещества),  $\Delta S^{\text{пл}}$  — энтропия плавления примеси (в точке



плавления),  $\Delta H^{тв}$  — разность теплот образования «примесного кристалла» и растворения примеси в кристалл-растворителе, т. е. энергия, необходимая для перехода атомов из примесного кристалла в кристалл-растворитель,  $\sigma$  — изменение энтропии, происшедшее в результате такого перехода,  $\gamma$  — «коэффициент активности», характеризующий степень отклонения расплава от свойств идеального раствора.

Зная значения  $\Delta H^{пл}$ ,  $\Delta H^{тв}$ ,  $\sigma$ ,  $\Delta S^{пл}$ ,  $\gamma$  и пользуясь формулой (XI,47), можно вычислить коэффициент сегрегации примеси.

Из формулы (XI,47) вытекает также и температурная зависимость коэффициента сегрегации. Для исследования температурной зависимости коэффициента сегрегации можно пользоваться и другой формулой, также выведенной Тормондом и Стразерсом [1]:

$$\lg k_0 = \frac{T_{пл}}{T} \lg k_{пл} + \left( \frac{T_{пл}}{T} - 1 \right) \frac{\Delta S^{пл}}{R}. \quad (\text{XI,48})$$

Здесь  $k_{пл}$  — равновесный коэффициент сегрегации примеси при  $T_{пл}$  — температуре плавления чистого растворителя, а  $\Delta S^{пл}$  — энтропия плавления раствора. Вид этой зависимости совпадает с наблюдаемым на опыте изменением коэффициента сегрегации с температурой, которое в большинстве случаев может быть выражено формулой

$$\lg k_0 = B - \frac{A}{T}. \quad (\text{XI,49})$$

Для удобства дальнейшего сопоставления с экспериментальными данными преобразуем формулу Тормонда и Стразерса (XI,48) в соответствии с [17]. Поскольку переход примесного атома из жидкой фазы в твердую связан с преодолением некоторого потенциального барьера на границе, то по аналогии с другими подобными явлениями можно предполагать, что здесь будет иметь место бoльцмановское распределение. Поэтому  $k_0$  можно выразить также в виде

$$k_0 = C \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (\text{XI,50})$$

Здесь  $\Delta H$  — энергия, необходимая для перехода грамма раствора растворенных атомов из жидкой фазы в твердую,  $C$  —

статистический множитель, определяющий отношение плотности состояний для растворенных атомов в этих двух фазах, который можно связать с энтропией растворения  $\Delta S'$ , определив его следующим образом:  $C = \exp\left(-\frac{\Delta S'}{R}\right)$ . Поскольку для большинства кристаллов  $\Delta S'$  — положительная величина, по порядку величины равная  $R$ , то обычно  $C < 1$ .

Энергия активации  $\Delta H$  также является функцией температуры, поскольку с ростом температуры изменяются межатомные расстояния в кристалле, а следовательно, и глубина потенциальной ямы, куда переходит растворенный атом из жидкой фазы. Для простоты можно предположить, что в узком интервале температур  $\Delta H$  линейно убывает с ростом температуры:

$$\Delta H = \Delta H_0 - \alpha T, \quad (\text{XI},51)$$

здесь  $\alpha$  — постоянная, которая может быть определена из экспериментальных данных. Подставив (XI,51) в (XI, 50), получаем

$$k_0 = C \exp\left[\left(-\frac{\Delta H_0}{RT}\right) + \frac{\alpha}{R}\right]. \quad (\text{XI},52)$$

Воспользовавшись значением коэффициента сегрегации  $k = k_{\text{пл}}$  при температуре плавления чистого растворителя, можно исключить из (XI,52) величину  $\Delta H_0$  и получить следующее выражение для температурной зависимости коэффициента сегрегации:

$$\ln k_0 = \frac{T_{\text{пл}}}{T} \ln k_{\text{пл}} + \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1\right) \left(\ln \frac{1}{C} - \frac{\alpha}{R}\right), \quad (\text{XI},53)$$

которое сходно с приведенной выше формулой (XI,48) Тормонда и Стразерса.

В частном случае, когда  $\alpha = 0$  и  $C = 1$ ,

$$k_0 = (k_{\text{пл}})^{T_{\text{пл}}/T} \quad (\text{XI},54)$$

или

$$\ln k_0 = \frac{1}{T} T_{\text{пл}} \ln k_{\text{пл}}, \quad (\text{XI},55)$$

т. е. логарифм коэффициента сегрегации изменяется линейно с величиной обратной температуры. При  $T \rightarrow \infty$   $k \rightarrow 1$ .

Формула (XII,55) является хорошим приближением для температурной зависимости равновесного коэффициента сегрегации, и поэтому достаточно знать одно какое-нибудь значение для коэффициента сегрегации, чтобы можно было вычислить его значение для любой температуры.

### § 8. Растворимость и коэффициенты сегрегации примесей в германии

Растворимость и коэффициенты сегрегации примесей в германии исследовались в широком интервале темпера-

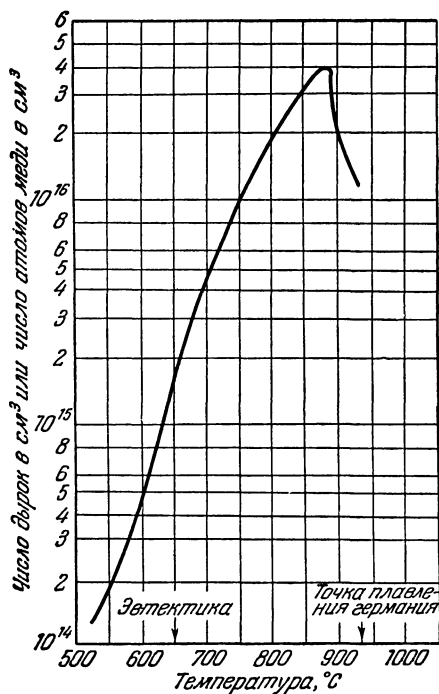


Рис. 181. Растворимость меди в германии [19].

тур с помощью меченых атомов, а также методом измерения сопротивления и эффекта Холла при насыщении образцов исследуемой примесью. При этом было установлено,

что для большинства примесей предельная растворимость в германии ничтожно мала и составляет лишь небольшие доли атомного процента. Изменение растворимости с температурой в большинстве случаев носит здесь ретроградный характер: растворимость достигает максимального значения в области температур 800—875° С,

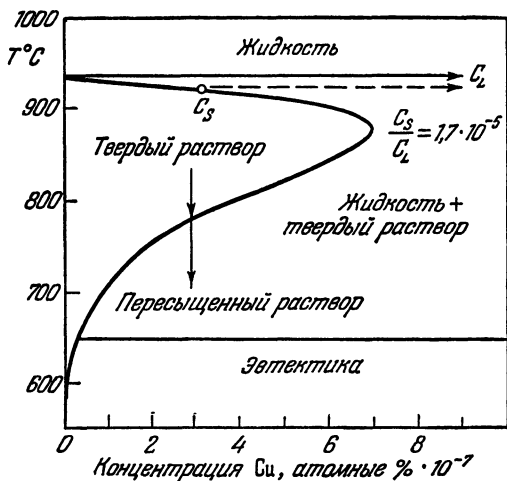


Рис. 182. Диаграмма состояний системы Ge—Cu.

$C_S$  — концентрация Cu в твердом Ge;  $C_L$  — концентрация Cu в жидком Ge (данные получены различными методами).

а выше этой температуры убывает. Наиболее типичный ретроградный характер носит растворимость меди в германии, детально исследованная в работах [18—20]. Максимальная растворимость, достигаемая здесь при 875° С, составляет  $\sim 7,5 \cdot 10^{-7}$  ат. % ( $4 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>3</sup>, рис. 181). Коэффициент сегрегации меди вблизи температуры плавления германия (при 938° С) равен  $1,7 \cdot 10^{-5}$ . Диаграмма состояний системы Ge—Cu показана на рис. 182.

Малая растворимость в германии и ничтожно малые коэффициенты сегрегации характерны и для элементов переходной группы — никеля, кобальта, железа, а также для серебра, золота и платины (рис. 183 и табл. 48).

Таблица 48

Растворимость никеля в германии при различных температурах по данным Мэзена и Бренкмана [22]

$t, ^\circ\text{C}$	Время нагрева, час.	Равновесная концентрация $N_s \cdot 10^{-14}$ , атом/см <sup>-3</sup>	$t, ^\circ\text{C}$	Время нагрева, час.	Равновесная концентрация $N_s \cdot 10^{-14}$ , атом/см <sup>-3</sup>
700	22	2,4	875	2,5	48,9
750	18	7,6	900	2	47,5
800	7	16	920	2	46,4
850	3	36,8			

Максимальная растворимость никеля в германии [22] достигается при 875° С и составляет  $\sim 5 \cdot 10^{15}$  атом/см<sup>3</sup>.

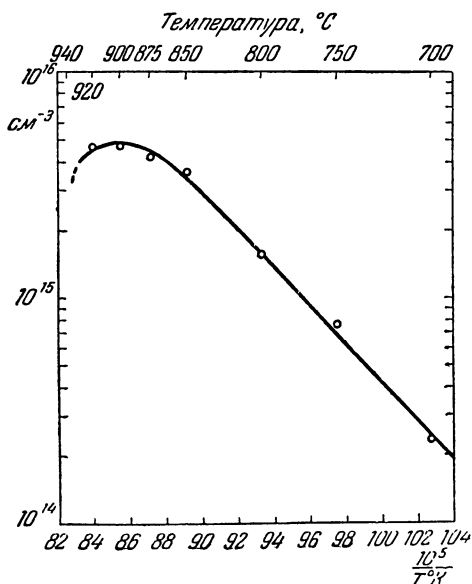


Рис. 183. Растворимость никеля в германии [22].

При этом в интервале температур от 700 до 850° С растворимость возрастает с температурой экспоненциально:

$$(N_s)_{\text{Ni}} = 1,9 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{39\,500}{RT}\right) \text{ атом/см}^{-3}.$$

Коэффициент сегрегации никеля в германии вблизи точки плавления равен  $\sim (2 \div 3) \cdot 10^{-6}$ .

Растворимость и коэффициент сегрегации железа в германии были исследованы Е. Г. Миселюком с сотрудниками [23—24]. Предельная растворимость железа в германии в интервале температур  $750\text{--}950^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 6 \cdot 10^{14}$  атом/см<sup>3</sup> и имеет явно выраженный максимум

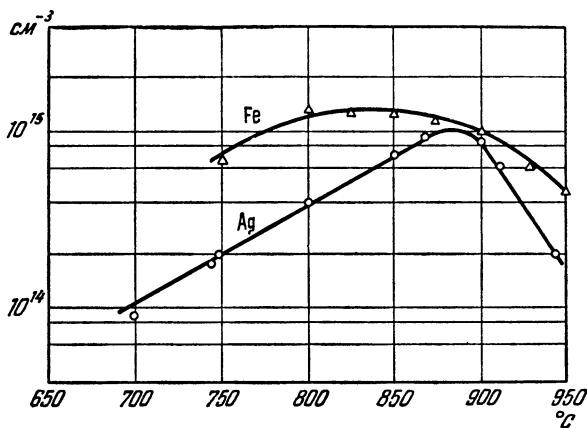


Рис. 184. Растворимость железа и серебра в германии [23, 26].

при  $850^\circ\text{C}$ , где предельное значение растворимости достигает  $\sim 2,5 \cdot 10^{15}$  атом/см<sup>3</sup> (рис. 184). Коэффициент сегрегации при этом равен  $\sim 3,5 \cdot 10^{-5}$ .

Растворимость в германии третьего элемента этой группы — кобальта до настоящего времени детально еще не исследована. Бёртон и др. [25], используя радиоактивный изотоп, определили коэффициент сегрегации кобальта вблизи температуры плавления германия. Он оказался равным  $\sim 10^{-6}$ . Примерно такое же значение получено также Тейлором, Ньюменом и Вудбери [21] при исследовании удельного сопротивления слитков германия, насыщенных кобальтом.

Растворимость и коэффициент сегрегации серебра в германии были исследованы А. А. Бугаев, В. Е. Косенко и Е. Г. Миселюком [26]. Полученные ими результаты

(см. рис. 184) показывают, что растворимость здесь также носит резко выраженный ретроградный характер, достигая максимума при  $875^{\circ}\text{C}$  ( $1 \cdot 10^{15}$  атом/см<sup>3</sup>). Коэффициент сегрегации серебра в германии вблизи температуры плавления равен  $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ .

Предельная растворимость золота и платины в германии по данным В. Данлэпа [27] порядка  $10^{15}$  атом/см<sup>3</sup>

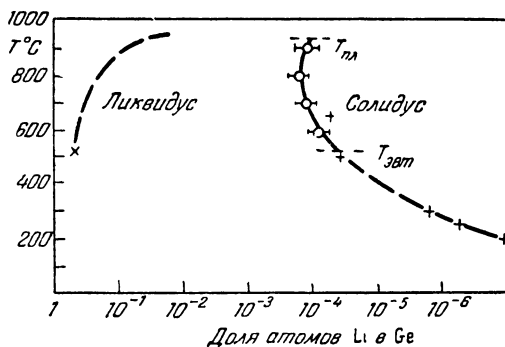


Рис. 185. Диаграмма состояний системы Ge—Li [28].

и  $10^{14}$  атом/см<sup>3</sup> соответственно. При этом коэффициенты сегрегации имеют следующие значения:

$$k_0 \text{Au} \cong 1,5 \cdot 10^{-5}; \quad k_0 \text{Pt} \approx 10^{-6}.$$

Е. М. Пелл [28] исследовал растворимость и коэффициент сегрегации лития в германии в интервале температур от  $593$  до  $899^{\circ}\text{C}$  (рис. 185—187). Растворимость здесь также носит ретроградный характер и достигает максимального значения  $(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$  атомных долей ( $\cong 2,5 \cdot 10^{18}$  атом/см<sup>3</sup>) при  $\sim 800^{\circ}\text{C}$ . Коэффициент сегрегации вблизи температуры плавления германия равен  $(1,6—2) \cdot 10^{-3}$  и изменяется с температурой в соответствии с соотношением (XI,55) (см. рис. 187).

В работе [28] также установлено, что система Li—Ge дает эвтектику при  $49 \pm 5$  ат. % Li и температуре  $525 \pm 10^{\circ}\text{C}$ . Образуются также соединения типа  $\text{Li}_{4n}\text{Ge}_n$  и

$\text{Li}_{3n}\text{Ge}_n$  с температурой плавления  $750 \pm 10^\circ\text{C}$  и  $800 \pm 10^\circ\text{C}$  соответственно. На воздухе эти соединения разлагаются, образуя  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Ge}$ .

Элементы других групп периодической системы Менделеева (II—V) обладают значительно бóльшей растворимостью и бóльшими

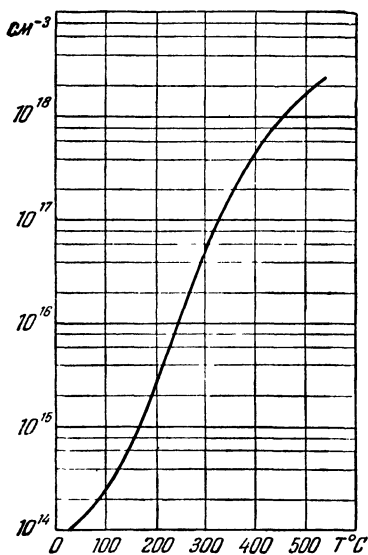


Рис. 186. Растворимость лития в германии [28].

коэффициентами сегрегации в германии. Так, предельная растворимость в германии при  $800^\circ\text{C}$  достигает: для цинка  $\sim 5 \cdot 10^{18}$  атом/см<sup>3</sup>, для

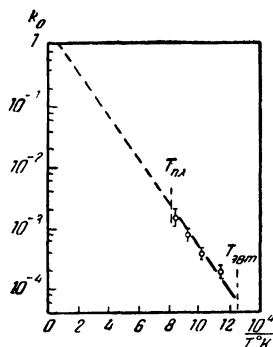


Рис. 187. Зависимость коэффициента сегрегации лития в германии от температуры [28].

индия  $\sim 5 \cdot 10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>, галлия  $\sim 5 \cdot 10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>, алюминия  $\sim 1 \cdot 10^{21}$  атом/см<sup>3</sup>, олова  $\sim 5 \cdot 10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>, мышьяка  $\sim 10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>, сурьмы  $\sim 10^{19}$  атом/см<sup>3</sup>. Изменение растворимости этих элементов в германии с температурой иллюстрируется графиками на рис. 188 и 189 [29]. На рис. 190 отдельно приводятся уточненные данные, которые были получены в работе [30] для растворимости олова в германии при различных температурах. С данными последнего согласуются также результаты, полученные для олова в германии В. Н. Василевской и Е. Г. Миселюком [24].



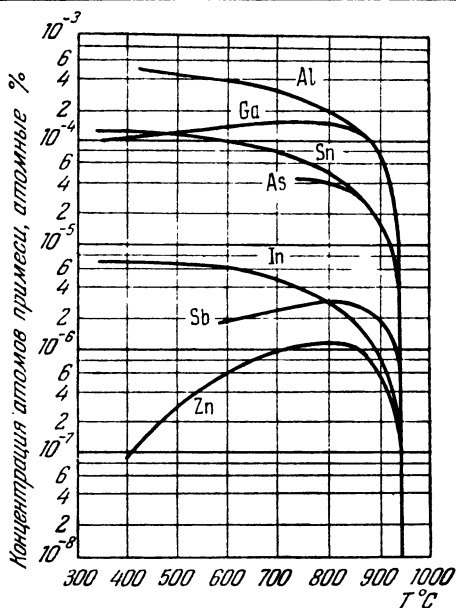


Рис. 188. Растворимость примесей в германии [29].



Рис. 189. Расчетные кривые для растворимости примесей в германии.

Параметр  $k_{пл}$  — коэффициент сегрегации при температуре плавления чистого германия [17]

На рис. 191 и 192 показана температурная зависимость коэффициентов сегрегации для ряда элементов в германии по данным различных авторов согласно [17]. Приведенные на рис. 191 данные для коэффициентов сегрегации индия в германии, полученные другими авторами (независимость коэффициента сегрегации от температуры), оспариваются Р. Холлом [17], который наблюдал уменьшение коэффициента сегрегации с уменьшением температуры. По его данным коэффициент сегрегации индия в германии достигает при  $400^\circ\text{C}$  значения  $4 \cdot 10^{-5}$ .

По данным работы [30] наблюдается также незначительная температурная зависимость и для коэффициента сегрегации олова в германии: он изменяется от  $0,02 \pm 0,003$  вблизи температуры плавления германия до  $0,012 \pm 0,002$  при  $400^\circ\text{C}$ .

Из графиков температурной зависимости коэффициентов сегрегации различных примесей в германии (рис. 191 и 192) видно, что во всем интервале температур исследования  $\lg k_0$  изменяется линейно в зависимости от  $1/T$ , что находится в полном согласии с соотношениями (XI,48) и (XI,55). При этом прямолинейные участки (см. рис. 191) имеют различные наклоны выше и ниже эвтектической температуры. Экстраполированные в область высоких температур, они пересекаются для различных примесных элементов в одной точке: соответственно для температурной области выше эвтектической в точке  $P$  и ниже эвтектической в точке  $Q$ . Наличие таких точек пересечения согласуется с формулами (XI,52) и (XI,53), если предположить, что  $\alpha = \frac{\Delta H_0}{T_0}$ , где  $T_0$  — температурный параметр, имеющий определенное значение для каждого кристалла.

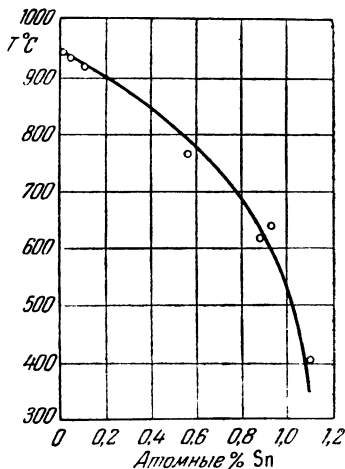


Рис. 190. Растворимость олова в германии [30].

В заключение отметим, что приведенные в этом параграфе коэффициенты сегрегации для различных примесей

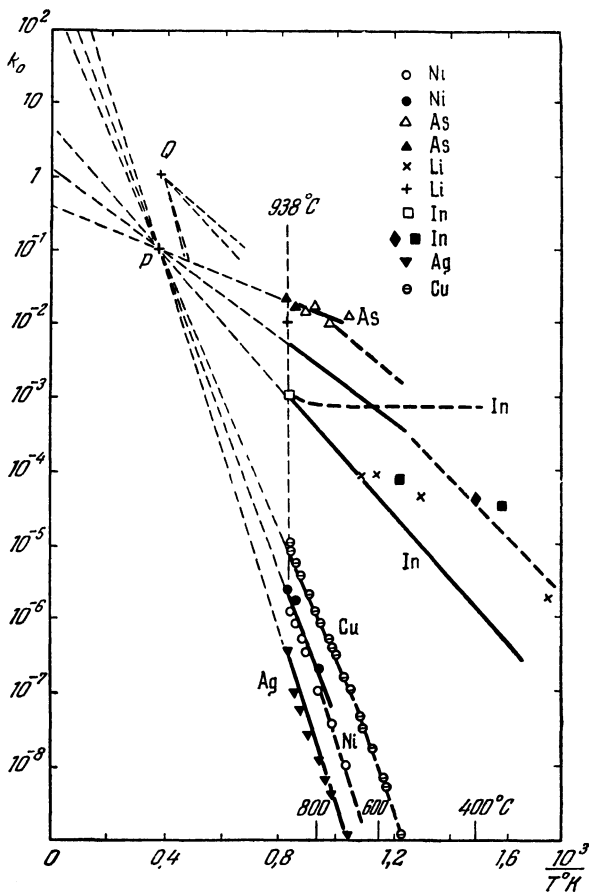


Рис. 191. Температурная зависимость коэффициентов сегрегации примесей в германии от температуры. Ниже эвтектической точки линии проведены пунктиром [17].

в германии охватывают широкий интервал значений от  $\sim 10^{-6}$  до  $\sim 10^{-1}$  (а для бора по данным [31]  $k_0=17,6$ ). Чем обуславливается это различие? Бёртон и др. [25]

Таблица 49

Коэффициенты сегрегации и ковалентные радиусы некоторых примесных элементов в германии

Элемент	Тетраэдрич ковалентный радиус, Å	$k_0$	Элемент	Тетраэдрич. ковалентный радиус, Å	$k_0$
P	1,10	0,12	Tl	1,47	$4 \cdot 10^{-5}$
As	1,18	0,04	Cu	1,35	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Sb	1,36	0,03	Ag	1,53	$10^{-4}$
Bi	1,46	$4 \cdot 10^{-5}$	Au	1,50	$3 \cdot 10^{-5}$
B	0,88	1	Ni	—	$5 \cdot 10^{-6}$
Al	1,26	0,10	Zn	1,31	0,01
Ga	1,58	0,10	Co	—	$10^{-6}$
In	1,65	0,001	Ge	1,22	1,0

сопоставили значения коэффициентов сегрегации со значениями ковалентных радиусов этих примесных элементов в германии (табл. 49).

Из этой таблицы видно, что наблюдается определенная корреляция между коэффициентами сегрегации и значениями ковалентных радиусов: коэффициенты сегрегации тем меньше, чем больше ковалентные радиусы. Элементам с большими атомными радиусами труднее внедряться в решетку германия, и поэтому они стремятся остаться в жидкой фазе. Однако различие в коэффициентах сегрегации определяется не только раз-

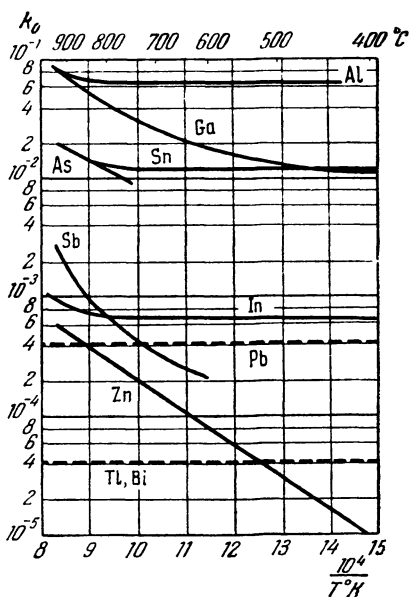


Рис. 192. Коэффициенты сегрегации примесей в германии [29].

lichem атомных радиусов. Здесь должны сказываться факторы, определяющие растворимость примесей в решетке растворителя, на которые указывалось в § 2 (сходство

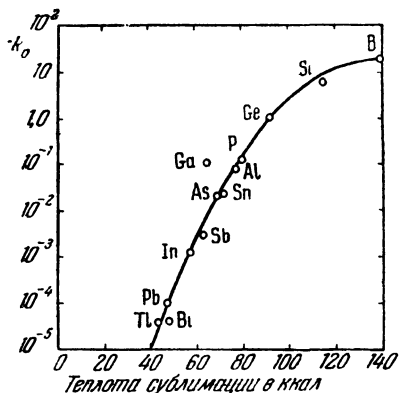


Рис. 193. Коэффициенты сегрегации примесей в германии в зависимости от теплоты сублимации [72].

электронных структур, различие в значениях электроотрицательности и др.).

Аномально большой коэффициент сегрегации бора в германии вызван, вероятно, не только малыми атомными размерами и другими благоприятными факторами, но также стремлением к образованию боридов германия — химического соединения с высокой температурой плавления.

Была также установлена зависимость между значениями коэффициентов сегрегации примесей в германии и теплотой сублимации их [72]. Эта зависимость иллюстрируется рис. 193. Однако дать теоретическое толкование этому пока не представляется возможным.

## § 9. Растворимость и коэффициенты сегрегации примесей в кремнии

Для исследования растворимости и коэффициентов сегрегации примесей в кремнии были, как и для германия, использованы методы измерения сопротивления и эффекта Холла, а также методы меченых атомов. Ниже дается краткий перечень результатов, полученных различными авторами.

Стразерс [32] с помощью радиоактивных изотопов исследовал растворимость в кремнии меди, золота и железа. Как и в случае германия, растворимость меди имеет здесь ретроградный характер: возрастает от значения  $5 \cdot 10^{15}$  атом/см<sup>3</sup> при 600° С до  $\sim 3 \cdot 10^{18}$  атом/см<sup>3</sup> при 1300° С, а далее

несколько убывает (рис. 194). Коэффициент сегрегации вблизи температуры плавления равен  $2,5 \cdot 10^{-4}$ . Растворимость золота и железа в кремнии была исследована в интервале температур  $900-1300^\circ \text{C}$ . При этом оказалось, что

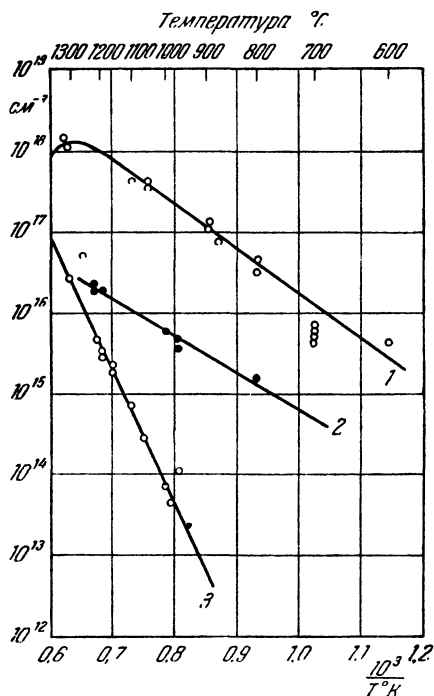


Рис. 194. Растворимость в кремнии меди 1, золота 2 и железа 3 [32].

растворимость золота изменяется в этом интервале температур от  $\sim 5 \cdot 10^{14}$  атом/см<sup>3</sup> до  $5 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>3</sup>, а железа соответственно от  $\sim 10^{13}$  атом/см<sup>3</sup> до  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>3</sup> (рис. 194).

Коэффициент сегрегации Au в Si был определен Тафтом и Хорном [33] из измерений электропроводности дырочных образцов кремния, допированных золотом. Он оказался равным  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ . Такое же значение для коэффициента сегрегации Au в Si было получено и в других

исследованиях [34]. Коэффициент сегрегации железа в кремнии по данным Холла [17] равен  $\sim 8 \cdot 10^{-6}$ .

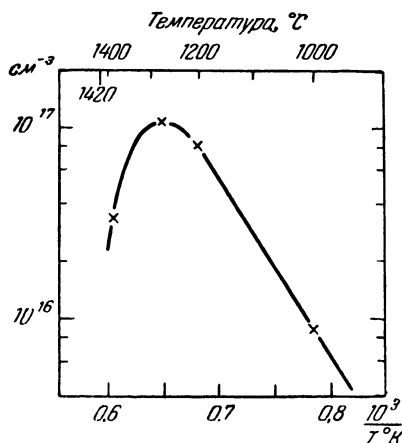


Рис. 195. Растворимость золота в кремнии по данным [35].

Растворимость золота в кремнии исследовалась также Коллинсом, Карлсоном и Галлахером [35] с помощью радиоактивных изотопов и по изменению концентрации носителей тока при насыщении (по холл-эффекту). Данные, полученные этими двумя методами, хорошо согласуются между собой, как это видно из приведенного на рис. 195 графика. По данным [35] растворимость Au в Si носит ретроградный характер, возрастая от  $\sim 1 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>3</sup> при 1000° С до  $1 \cdot 10^{17}$  атом/см<sup>3</sup>

тая от  $\sim 1 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>3</sup> при 1000° С до  $1 \cdot 10^{17}$  атом/см<sup>3</sup>

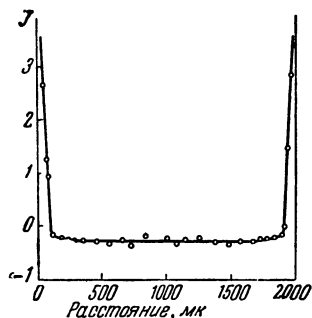


Рис. 196. Распределение серебра в образце кремния после диффузионного насыщения.

$J$  — концентрация атомов радиоактивного серебра.

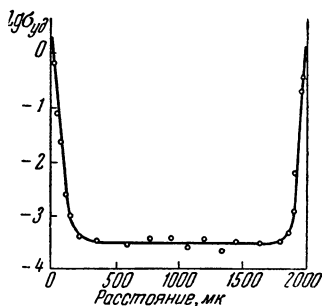


Рис. 197. Распределение удельной проводимости по толщине образца после диффузионного насыщения серебром.

$T = 1340^\circ \text{C}$ ,  $t = 7,5$  час.

при 1250° С и далее при 1380° С убывает больше чем в два раза (до  $4 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>3</sup>). Эти результаты несколько рас-

ходятся с приведенными выше более старыми результатами Стразерса [32].

Нами совместно с Сюэ Ши-инем [71] была исследована методом диффузионного легирования растворимость серебра в кремнии при различных температурах в интервале от  $1200^{\circ}\text{C}$  до  $1390^{\circ}\text{C}$ . Партия образцов в виде пластинок ( $d \approx 1,2 \text{ мм}$ ), поверхность которых покрывалась тонким слоем серебра, меченого радиоактивным изотопом Ag-110, подвергалась длительному отжигу в кварцевых ампулах, наполненных гелием. Время отжига выбиралось так, чтобы получить равномерное распределение серебра в исследуемых образцах. Последнее проверялось последовательным секционированием образцов и измерением удельной активности отдельных слоев, а также их удельного сопротивления (рис. 196 и 197).

Полученные результаты иллюстрируются на рис. 198, из которого видно, что растворимость серебра в кремнии также носит ретроградный характер, достигая максимального значения  $2 \cdot 10^{17} \text{ атом/см}^3$  при  $1350^{\circ}\text{C}$ . При  $1200^{\circ}\text{C}$  растворимость падает до значения  $6,5 \cdot 10^{15} \text{ атом/см}^3$ . Следует отметить, что растворимость серебра в несколько раз (3–5) больше растворимости золота в кремнии. Этот результат согласуется с тем, что коэффициент диффузии серебра меньше коэффициента диффузии золота в кремнии (см. гл. VII).

Растворимость лития в кремнии была впервые исследована Фуллером и Дитценбергером [36] в широком

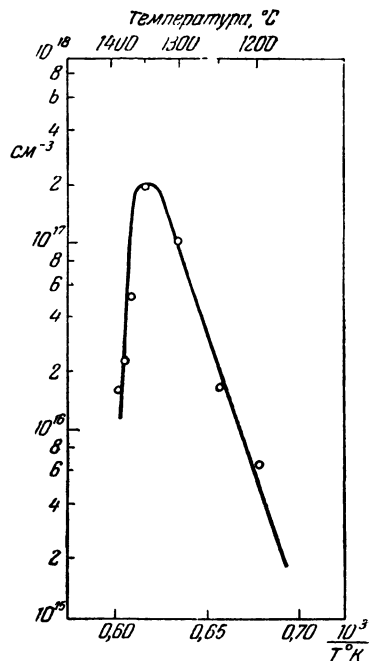


Рис. 198. Растворимость серебра в кремнии.



интервале температур от 200 до 1000°С (рис. 199). Более

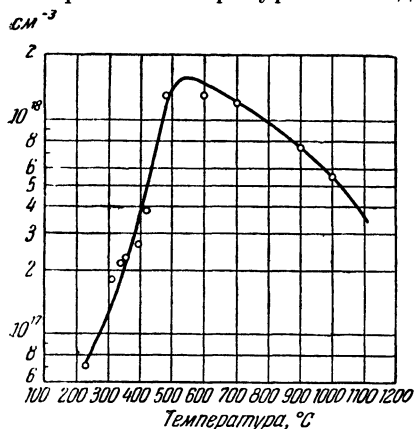


Рис. 199. Растворимость лития в кремнии [36].

ээффициента сегрегации с температурой (см. рис. 200) полностью согласуется с теорией, рассмотренной в § 7.

В работе [28] было также установлено, что эвтектика в системе Si—Li возникает при  $58 \pm 5$  ат. % Li и температуре  $590 \pm 10^\circ$  С. Обнаружено также образование химических соединений  $Li_{4n}Si_n$  и  $Li_{2n}Si_n$ , температуры плавления которых соответственно равны  $720 \pm 20^\circ$  С и  $750 \pm 10^\circ$  С. На воздухе эти соединения разлагаются, образуя  $Li_2CO_3 + Si$  с температурой плавления  $715 \pm 10^\circ$  С. Исследование растворимости лития в кремнии представляет значительные трудности

до 1000°С (рис. 199). Более поздние исследования Пелла [28] показали, что литий имеет несколько большую растворимость в кремнии, нежели это было получено в [36]. Максимум растворимости по данным Пелла [28] достигается при 1200°С и составляет  $1,3 \cdot 10^{-3}$  атомных долей ( $\approx 4 \cdot 10^{19}$  атом/см<sup>3</sup>). Диаграмма состояний системы Si—Li по данным Пелла [28] показана на рис. 201. Коэффициент сегрегации Li в Si вблизи температуры плавления равен  $1 \cdot 10^{-2}$ . Изменение ко-

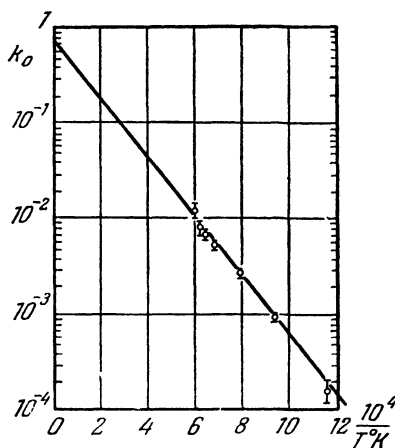


Рис. 200. Коэффициент сегрегации лития в кремнии [28].

в связи с неустойчивостью этих твердых растворов, которые распадаются интенсивно даже при комнатной температуре.

Значительные трудности возникают и при исследовании растворимости цинка в кремнии из-за летучести цинка при высокой температуре. Фуллер и Морин [38] преодолели эти трудности, прогревая образцы кремния в парах цинка в установке, схематически изображенной на рис. 108. Растворимость определялась измерением удельного сопротивления и эффекта Холла образцов после насыщения

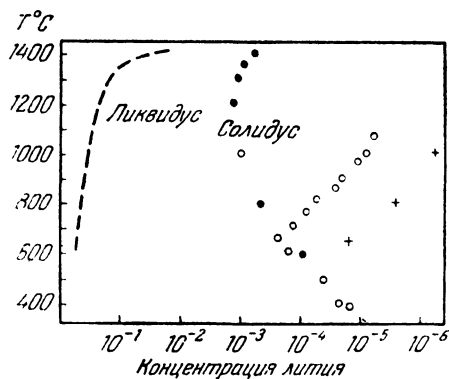


Рис. 201. Диаграмма состояния лития в кремнии [28].

● — химический анализ; + — холл-эффект, медленная закалка, ○ — Рейс и др.

цинком. Для исследования использовался электронный кремний, предварительно легированный мышьяком. Максимум растворимости достигается при  $\sim 1300^\circ\text{C}$  и составляет  $\sim 10^{17}$  атом/см<sup>3</sup> (см. рис. 220). В линейной части (до максимума) растворимость изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$$N_{\text{Zn}} = 7,3 \cdot 10^{21} \exp\left(\frac{-1,5 \text{ эв}}{kT}\right) \text{ см}^{-3}.$$

Теплота растворения цинка в кремнии (1,5 эв  $\approx 35$  ккал/моль) близка к соответствующему значению, полученному для меди в германии (27 ккал/моль).

Ряд опытов по насыщению кремния цинком был выполнен при  $1350^\circ\text{C}$  на образцах кремния *p*-типа. Оказалось, что при этой температуре имеют место лишь незначитель-

ные изменения сопротивления образцов. Эти опыты были предприняты с целью обнаружения той части донорных уровней, которые должны создаваться атомами цинка в междоузлиях кремния. Полученные результаты

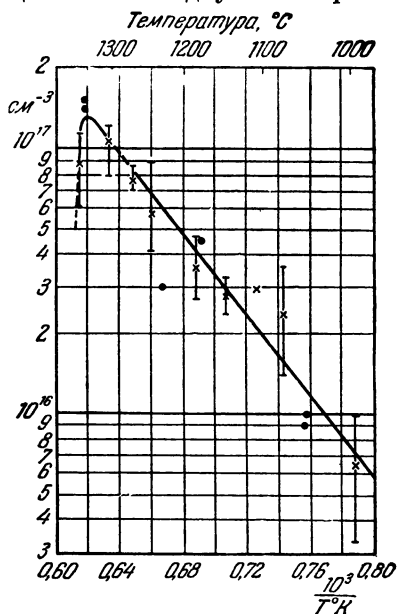


Рис. 202. Растворимость цинка в кремнии [38].

показывают, что концентрация атомов цинка в междоузлиях кремния незначительна даже при высокой температуре.

Растворимость и коэффициент сегрегации

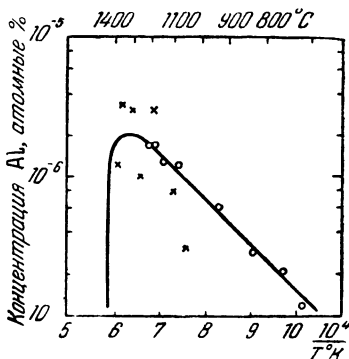


Рис. 203. Растворимость алюминия в кремнии [39].

алюминия в кремнии исследовались рядом авторов [39, 73]. Нэвон и Чернышов [38a] обнаружили, что растворимость Al в Si носит ретроградный характер и изменяется от  $\sim 10^{17}$  атом/см<sup>3</sup> при 700°С до  $5 \cdot 10^{18}$  атом/см<sup>3</sup> при 1400°С. Максимум растворимости имеет место при  $\sim 1300^\circ\text{C}$  и составляет  $\sim 4 \cdot 10^{19}$  атом/см<sup>3</sup> (рис. 203).

Более поздние исследования Миллера и Сэвэджа [39] подтвердили наличие ретроградного хода растворимости Al в Si, однако их данные несколько расходятся количественно с [38a]. Согласно [39], растворимость Al в Si изменяется от  $3 \cdot 10^{-4}$  атомных долей ( $\approx 1,7 \cdot 10^{19}$  атом/см<sup>3</sup>) при 1050°С до  $2 \cdot 10^{-3}$  атомных долей ( $\approx 1,5 \cdot 10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>)

при 1380°С. Максимум растворимости ( $\approx 1,7 \cdot 10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>) достигается при 1300°С.

Из приводимой табл. 50 видно, что корреляция между ковалентными радиусами и коэффициентами сегрегации некоторых элементов в кремнии менее ярко выражена, нежели для германия (см. § 9).

Таблица 50

Предельные значения растворимости и коэффициенты сегрегации некоторых примесных элементов в кремнии

Элемент	Тетраэдрич. ковалент. радиус, Å	Растворимость в области максимума	Коэфф. сегрегации	Элемент	Тетраэдрич. ковалент. радиус, Å	Растворимость в области максимума	Коэфф. сегрегации
Li	—	$7 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{-2}$	In	1,65	—	$5 \cdot 10^{-4}$
Au	1,50	$1 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{-5}$	P	1,10		0,35
Cu	1,35	$3 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	As	1,18		0,3
Zn	1,31	$1 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{-4}$	Sb	1,36		0,4
B	0,88	—	0,9	Ta		$5 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Al	1,26	$1,7 \cdot 10^{20}$		Fe			$8 \cdot 10^{-6}$
Ga	1,58	—	$1 \cdot 10^{-2}$				

Коэффициенты сегрегации примесей в германии и кремнии в последнее время были вычислены теоретически Вайсером [60], исходя из основного уравнения Термонда и Стразерса (формула (XI,48)). При этом получилось достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными (табл. 51).

Таблица 51

Коэффициенты сегрегации примесей в германии и кремнии, вычисленные Вайсером [60] и экспериментальные

		Sn	Pb	As	Sb	Bi	Al	Ga	In	Te
Ge	$k_{\text{в.числ}}$	0,02	0,0001	0,10	0,020	0,00004	0,10	0,02	0,0008	0,00001
	$k_{\text{эксп}}$	0,02	0,0004	0,02	0,003	0,00004	0,10	0,10	0,0010	0,00004
Si	$k_{\text{в.числ}}$	0,008		0,01	0,003		0,040	0,01	0,0003	
	$k_{\text{эксп}}$	0,020		0,09	0,01		0,001	0,01	0,0005	

### § 10. О ретроградной растворимости примесей в германии и кремнии

Ретроградный характер растворимости, наблюдаемый для ряда примесей в германии и кремнии, не является специфической особенностью этих элементов. Такой ход растворимости имеет место в очень разбавленных твердых растворах и является следствием сочетания температурной и концентрационной зависимости коэффициента сегрегации. Для очень разбавленных твердых растворов коэффициент сегрегации  $k$  не зависит от концентрации,

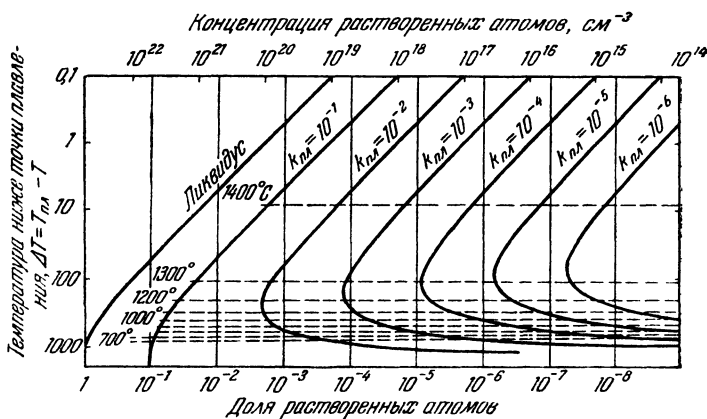


Рис. 204. Расчетные кривые для растворимости примесей в кремнии. Параметр  $k_{пл}$  — коэффициент сегрегации при температуре плавления чистого кремния.

и изменение растворимости с температурой определяется лишь температурной зависимостью  $k$  (см. формулу (XI, 52)). Однако при достаточно высоких температурах (обычно вблизи температуры плавления чистого растворителя), когда концентрация растворенного вещества является уже значительной, коэффициент сегрегации становится функцией концентрации — с ростом последней начинает резко убывать. Это и приводит к появлению максимума на кривой растворимости.

Ретроградный характер растворимости для очень разбавленных твердых растворов вытекает из общих термо-

динамических свойств твердых растворов, находящихся в равновесии с разбавленной жидкой фазой. Термодинамический анализ этого явления был дан Мейрингом [40], а также Термондом и Стразерсом [16].

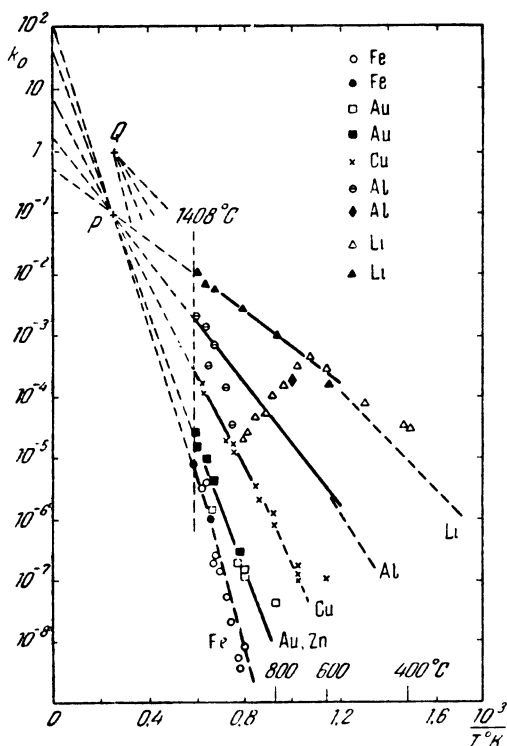


Рис. 205. Температурная зависимость коэффициентов сегрегации примесей в кремнии. Ниже эвтектической точки линии проведены пунктиром [17].

В случае, когда жидкая фаза представляет собой достаточно разбавленный раствор, кривая ликвидуса может быть описана уравнением [40]

$$\lg(1-x) = -\frac{\Delta H_{пл}}{R} \left( \frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T} \right), \quad (XI,56)$$

где  $x$  — доля растворенных атомов в жидкой фазе, а  $\Delta H_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{пл}}$  — теплота и температура плавления чистого растворителя. Используя уравнения (XI,56) и (XI,52), можно рассчитать кривые растворимости в функции от температуры и значения  $k_{\text{пл}}$  — коэффициента сегрегации при температуре плавления. Такие расчеты для германия и кремния были выполнены Термондом и Стразерсом [16] и Холлом [17] (рис. 204 и 205). Теплота плавления на рис. 204 для германия принималась равной 7700 кал/моль, а для кремния — 11 100 кал/моль. Температуры плавления соответственно равны 938 и 1408° С. Как видно из графиков, ретроградная растворимость имеет место лишь в случае  $k_{\text{пл}} < 0,1$ . При этом с увеличением  $k_{\text{пл}}$  максимум растворимости все больше смещается в область высоких температур.

Наличие ретроградной растворимости в разбавленных твердых растворах полупроводников, как уже указывалось выше, вытекает также из теории растворимости примесей в полупроводниках, разработанной Рейсом (см. § 4).

### § 11. Влияние донорно-акцепторного взаимодействия на растворимость примесей в германии и кремнии (экспериментальные данные)

За последнее время был выполнен ряд экспериментальных исследований для проверки теории Рейса относительно влияния донорно-акцепторного взаимодействия на процессы растворимости примесей в полупроводниках. Объектами исследования служили образцы германия и кремния, легированные элементами III или V групп. На этих образцах изучалась растворимость лития в зависимости от концентрации и электрической активности третьего элемента.

Литий оказался удобным объектом для изучения взаимодействия примесей в процессе растворения, благодаря его большому коэффициенту диффузии и простой структуре электронных уровней, вносимых им в энергетический спектр электронов в кристаллах германия и кремния. В то время как другие быстродиффундирующие элементы (Cu, Au, Fe) образуют в запретной зоне Ge и Si целый набор электронных уровней (например, в германии медь

дает 3 акцепторных уровня, золото — 3 акцепторных и 1 донорный уровень, железо — 2 акцепторных уровня), литий образует лишь один донорный уровень, расположенный вблизи нижней границы зоны проводимости, что значительно упрощает интерпретацию экспериментальных данных.

Рейс, Фуллер и Петрушкевич [42] исследовали растворимость лития в чистом кремнии и в кремнии, легированном различными количествами бора (акцептор). Полученные данные показали, что как при низких, так и при высоких температурах, растворимость лития в образцах кремния, легированных бором, существенно выше, чем в образцах чистого кремния (рис. 206, 207).

Из графиков рис. 207 видно, что растворимость лития возрастает по мере увеличения концентрации бора и тем резче, чем ниже температура (меньше концентрация «собственных» носителей тока). Последнее также находится в полном согласии с теорией Рейса (см. § 4). Аналогичные опыты были выполнены и на германии.

Для того чтобы проверить влияние донорной примеси на растворимость лития, был сделан опыт, иллюстрируемый рис. 208: два образца германия, из которых один был изготовлен с  $p-n$ -переходом (высокоомная  $p$ -область и низкоомная  $n$ -область), а другой сплошь  $p$ -типа, покрывались слоем Li (рис. 208. а) и подвергались диффузионному

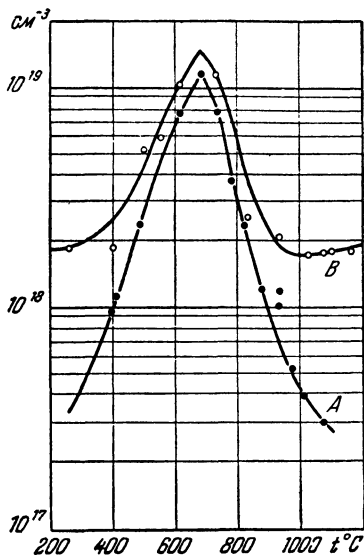


Рис. 206. Растворимость лития в кремнии. Сплошные линии — расчетные. А — в чистом кремнии. В — в кремнии, легированном бором. Экспериментальные данные нанесены точками.

● — растворимость лития в чистых образцах кремния; ○ — растворимость лития в образцах кремния, легированных бором (до  $10^{18}$  атом/см<sup>3</sup>).



прогреву в течение 50 часов при температуре  $375^{\circ}\text{C}$ . После этого образцы были разрезаны пополам в направ-

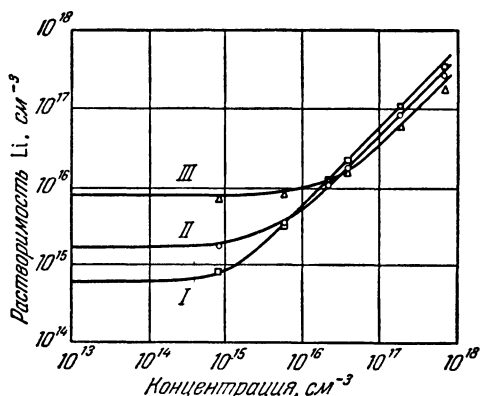


Рис. 207. Растворимость лития в кремнии при трех температурах в зависимости от концентрации бора [42].

I —  $t=249^{\circ}\text{C}$ ,  $n_i=6,16 \cdot 10^{14}$ ; II —  $t=310^{\circ}\text{C}$ ,  $n_i=5,96 \cdot 10^{14}$ ; III —  $t=404^{\circ}\text{C}$ ,  $n_i=2,06 \cdot 10^{16}$ .

лении диффузии, и с помощью тонкого зонда была определена граница электронно-дырочного перехода (рис. 208, б).

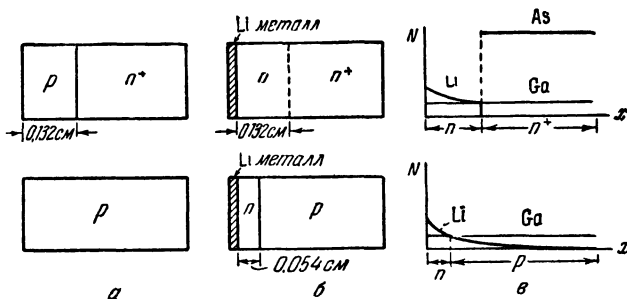


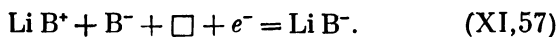
Рис. 208. Иллюстрация к опыту по исследованию влияния донорной примеси As на растворимость лития в германии [42].

В то время как в однородном образце  $p$ -типа диффузионное расстояние составляет  $0,054\text{ см}$ , в образце, содержащем низкоомную область  $n$ -типа, это расстояние составляет

0,132 см, что соответствует ширине первоначальной  $p$ -области этого образца. Низкоомный  $n$ -слой действует как барьер для ионов лития, так как растворимость их в этом слое понижена. На рис. 208, в схематически показано распределение примесей в образцах.

Результаты экспериментальных исследований растворимости лития в кремнии [42] подтверждают основной вывод теории Рейса: однотипная по знаку электрического заряда примесь уменьшает, а разнотипная — увеличивает растворимость. Однако, чтобы получить количественное согласие с теорией, особенно в области высоких температур, необходимы дополнительные предположения о характере комплексообразования между Li и B в решетке кремния. Различие между кривыми A и B на рис. 206 для растворимости Li в Si в области низких температур становится понятным с точки зрения электронно-дырочного взаимодействия, рассмотренного в § 4. Взаимная компенсация зарядов лития и бора приводит к увеличению растворимости бора. Однако в области высоких температур, когда проводимость кремния приближается к собственной, фактор компенсации (электронно-дырочное взаимодействие) перестает действовать. Поэтому увеличивающееся расхождение между кривыми A и B в области более высоких температур после перехода через максимум, как и наличие такого острого максимума, становится непонятным. Оставляя в стороне вопрос о самом максимуме, который, вероятно, связан с особенностями фазовой диаграммы системы Li—Si (см. [28]), рассмотрим причины расхождения кривых A и B в области высоких температур.

В области низких температур атомы Li размещаются в междоузлиях Si, и когда эти атомы находятся вблизи атомов бора, они могут образовывать комплексы, связанные кулоновскими силами (рис. 209). При высоких же температурах эти комплексы диссоциируют. Однако с повышением температуры увеличивается и концентрация вакансий в решетке кремния. Если такая вакансия образуется по соседству с бором и литием, то ион лития может связаться ковалентными связями, образуя комплекс LiB<sup>-</sup> (рис. 209)



Такой комплекс имеет отрицательный заряд и может выступать как акцептор, так же как бор до введения лития.

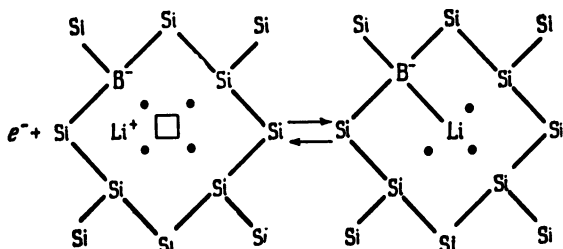


Рис. 209. Комплексообразование в кремнии, легированном бором и литием [43].

Таким образом, увеличение концентрации вакансий с ростом температуры приводит к увеличению концентрации комплексов  $\text{LiB}^-$  (до тех пор, пока они остаются

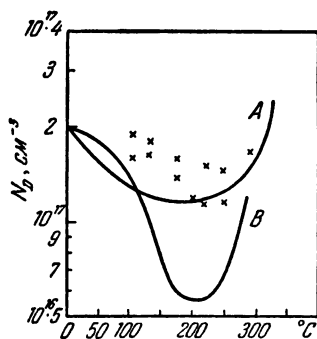


Рис. 210. Сопоставление влияния цинка (А) и галлия (В) на растворимость лития в германии

Концентрация цинка  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , концентрация галлия  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , экспериментальные точки — для Zn, кривые — расчетные.

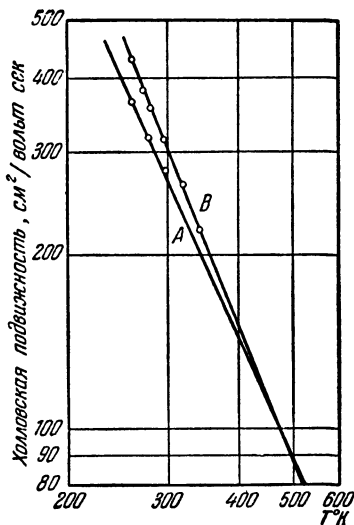


Рис. 211. Влияние комплексообразования на подвижность носителей тока в кремнии [44].

А — образец кремния, легированный алюминием ( $7.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ); В — образец кремния, легированный алюминием и литием.

стабильными), что действует на растворимость лития,

так же как увеличение концентрации обычных акцепторов при более низких температурах.

Было также исследовано влияние комплексообразования на растворимость лития в слитках германия, легированных галлием и цинком [43]. Поскольку Zn является двукратно заряженным акцептором, а Ga — однократно заряженным акцептором, то следовало ожидать различия во влиянии их на растворимость лития. Полученные результаты полностью это подтвердили: цинк действует в два раза эффективнее на растворимость лития в германии по сравнению с галлием (рис. 210).

Комплексообразование влияет также на подвижность носителей тока. Если при этом возникает нейтральное образование, то уменьшается рассеяние носителей тока и увеличивается их подвижность. Такой эффект недавно наблюдался Мантом [44] при исследовании подвижности в образцах кремния, легированных алюминием и литием (рис. 211). То же наблюдалось Морином и Рейсом [45] на образцах германия, легированных цинком и литием.

Исследования процессов взаимодействия между примесями в полупроводниках чрезвычайно важны для дальнейшего развития всей теории полупроводников.

## § 12. Растворимость примесей в бинарных полупроводниковых соединениях

Фазовые диаграммы многих систем, образующих полупроводниковые соединения, в большинстве своем были исследованы уже давно с помощью методов термического анализа. Однако приводимые на этих диаграммах данные об областях однородности для растворимости избыточных компонентов в соединениях весьма неточны. Отсутствие на диаграммах состояний областей однородности показывает лишь, что растворимость избыточных компонентов здесь достаточно ограничена и по крайней мере меньше одного атомного процента (обычная точность термического анализа). Между тем изменение свойств полупроводников достигается значительно меньшими концентрациями примесей. Поэтому должны быть предприняты исследования растворимости для более ограниченных областей концентрации.

В настоящее время почти совершенно отсутствуют данные о растворимости и коэффициентах сегрегации чужеродных примесей в бинарных полупроводниковых соединениях. Приводимые ниже сведения о растворимости и коэффициентах сегрегации примесей в полупроводниковых

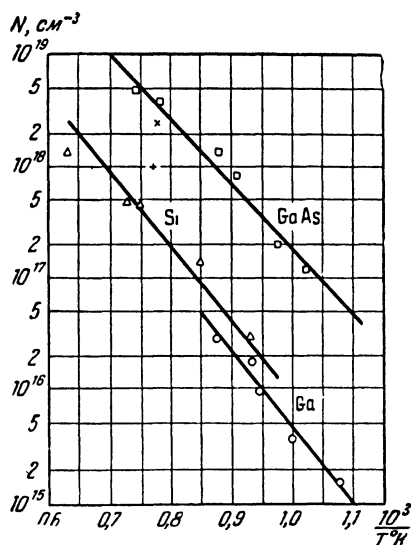


Рис. 212. Растворимость меди в GaAs [47].

соединениях в большинстве своем носят лишь оценочный характер.

При исследовании влияния некоторых примесей на электрические свойства PbTe мы получили следующие данные для растворимости в этом соединении: в области температуры  $\sim 200\text{--}300^\circ \text{C}$  граница растворимости Pb, Te, Sn и Sb лежит в пределах 0,4%, 0,6%, 0,7% и 1,0% (вес) соответственно [46]. Аналогичные исследования показали, что растворимость Sb и Sn в соединении SbZn также лежит в пределах  $\sim 1\%$  (ат.).

Недавно Фуллер и Уилен [47] исследовали растворимость меди в GaAs. Оказалось, что растворимость меди возрастает экспоненциально с температурой (рис. 212)

и может быть выражена уравнением

$$N_{Cu} = 3,7 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{1,3 \text{ эВ}}{kT}\right) \text{ см}^{-3}.$$

При этом энергия активации этого процесса (или теплота растворения) здесь такая же, как и для меди в германии и кремнии.

Муллин [48] измерил коэффициенты сегрегации ряда элементов в InSb (табл. 52).

Т а б л и ц а 52

Элемент	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Ga	Sn
<i>k</i>	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	2,3	0,26	2,4	$5,7 \cdot 10^{-2}$
Элемент	Tl	Se	Te	P	As	Fe	Ni
<i>k</i>	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,35	~ 1	0,16	5,4	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$

Фолберт и Шилльман [49] определили коэффициенты сегрегации Ge и Sn для ряда соединений типа  $A_{III}B_V$  (табл. 53).

Т а б л и ц а 53

Соединения	$k_{Ge} (r=1,22)$	$k_{Sn} (r=1,40)$
GaSb	0,32	0,005—0,02
InSb	0,04—0,05	0,006—0,01
InAs	0,07	0,09
InP	0,05	0,03

### § 13. Полупроводниковые системы с неограниченной растворимостью

Неограниченная растворимость (непрерывный ряд твердых растворов), как уже указывалось выше (см. § 2), имеет место в системах, имеющих одинаковую кристаллическую структуру, идентичное строение электронных оболочек и небольшое различие в атомных радиусах — до 14%. Непрерывный ряд твердых растворов образуют между

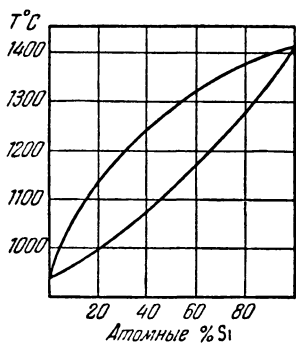


Рис. 213. Диаграмма состояний системы Ge—Si [51].

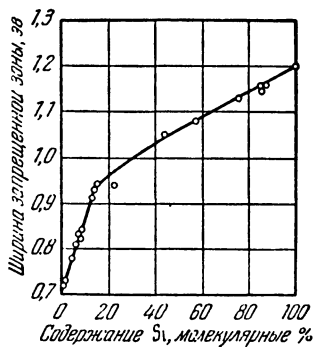


Рис. 214. Изменение ширины запрещенной зоны в системе Ge—Si.

собой многие полупроводниковые материалы. Наиболее изученными в настоящее время являются твердые растворы Ge—Si, Se—Te, твердые растворы соединения типа  $A_{III}B_V$ ,  $A_{IV}B_{IV}$  и их комбинации.

Система Ge—Si впервые была изучена Штором и Клеммом [50] в 1939, а позднее изучалась Турмондом [51]. Диаграмма состояний этой системы приводится на рис. 213. В сплавах системы Ge—Si сильно выражено явление внутрикристаллитной ликвации, что при малой скорости диффузии в твердом состоянии чрезвычайно затрудняет получение однородных слитков. На рис. 214 приводится график изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от состава системы Ge—Si. Система Se—Te была исследована А. Регелем с сотрудниками [52].

До последнего времени существовали разноречивые данные о взаимной растворимости соединений типа  $A_{III}B_V$

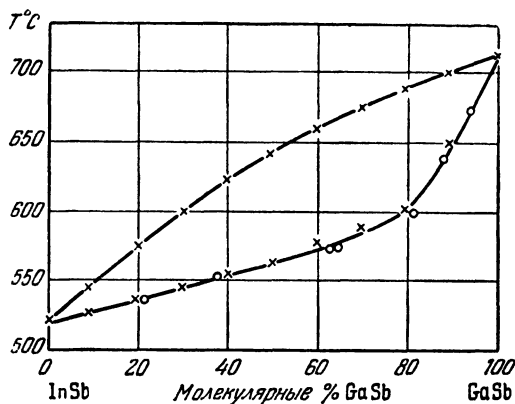


Рис. 215. Диаграмма состояний системы  $InSb-GaSb$  [55].

[53—56]. Однако, как показали Вулей и Смиз [55], в системах, состоящих из двух соединений типа  $A_{III}B_V$ , почти всегда образуется непрерывный ряд твердых растворов.

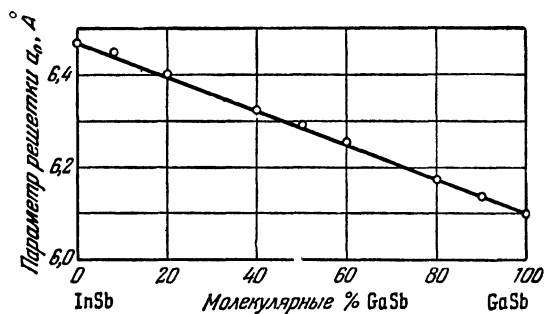


Рис. 216. Изменение параметров решетки в системе твердых растворов  $InSb-GaSb$  [55].

Как и для системы  $Ge-Si$ , равновесное состояние вследствие малости диффузии достигается здесь лишь при очень длительном отжиге при высокой температуре. На рис. 215, 216 и 217 приводятся фазовые диаграммы и изменение



параметров решетки в зависимости от состава для систем: GaSb—InSb, GaAs—InAs, InAs—InSb, AlSb—InSb.

Н. А. Горюнова с сотрудниками [56] выполнила обширное исследование взаимной растворимости ряда других

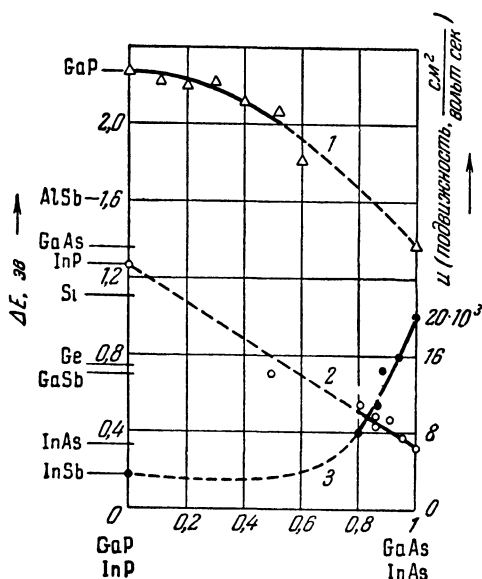


Рис. 217. Фазовые диаграммы твердых растворов соединений типа  $A_{III}B_V$  [55].

Кривая 1 — ход  $\Delta E$  для твердого раствора GaP—GaAs; кривая 2 — ход  $\Delta E$  для твердого раствора InP—InAs; кривая 3 — ход подвижности для твердого раствора InP—InAs.

полупроводниковых соединений со структурой цинковой обманки. Этими исследованиями установлено наличие непрерывного ряда твердых растворов в системах: ZnTe—CdTe, ZnTe— $Ga_2Te_3$ , ZnSe— $Ga_2Se_3$ ,  $Ga_2Te_3$ — $In_2Te_3$  и др.

Значительный интерес представляют твердые растворы селенидов и теллуридов тяжелых металлов: PbTe—PbSe,  $Bi_2Te_3$ — $Bi_2Se_3$ , HgSe—HgTe и др., исследованные А. Регелем с сотрудниками [57—58].

Исследования электрических свойств твердых растворов показали, что здесь, как правило, не наблюдается

плавного изменения свойств в интервале значений, соответствующих свойствам исходных компонент. Так, например, ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  в сплаве Ge—Si изменяется следующим образом:

$$\Delta E = 0,72 + 1,5X, \text{ эВ}$$

в интервале значений  $X$  от 0 до 14% и

$$\Delta E = 0,89 + 0,31X, \text{ эВ}$$

в интервале значений  $X$  от 14 до 100% [59]. Здесь  $X$  — молярные проценты кремния в германии.

Отсутствие плавного изменения ширины зоны наблюдается и для системы AlSb—GaSb [53—55]. В отдельных случаях даже наблюдается максимум на кривой подвижности носителей тока.

#### § 14. Сегрегация примесей и очистка вещества при направленной кристаллизации

При направленной кристаллизации вещества, когда твердая фаза образуется путем медленного и направленного охлаждения расплава (с одного конца), вследствие сегрегации возникает перераспределение примесей по длине слитка. При этом, если примесь понижает температуру затвердевания расплава ( $k_0 < 1$ ), она будет собираться в той части образца, которая кристаллизуется в последнюю очередь. В таком случае твердая фаза будет отеснять примесь в жидкую фазу, что приведет к обогащению последней примесным веществом (см. рис. 180, *в*). Напротив, если примесь повышает температуру затвердевания расплава ( $k_0 > 1$ ), то она будет собираться в части образца, кристаллизирующейся в первую очередь (см. рис. 180, *а*).

Описанные явления сегрегации в настоящее время широко используются в технике для очистки вещества путем направленной кристаллизации (вытягивание кристаллов из расплава по методу Чохральского, зонная перекристаллизация и др.). При этом для количественного описания процессов очистки вводится вместо рассмотренного выше (см. § 7) равновесного коэффициента сегрегации  $k_0$  так называемый эффективный коэффициент сегрегации —  $k_{\text{эфф}}$ , зависящий от скорости роста, ориентации кристалла,

а также от степени перемешивания расплава. Если кристаллизация протекает значительно быстрее, чем успевает устанавливаться равновесие между твердой и жидкой фазой, то примеси оттесняются от границы твердой фазы в большей степени, чем они успевают диффундировать в расплав. При этом в жидкой фазе непосредственно перед

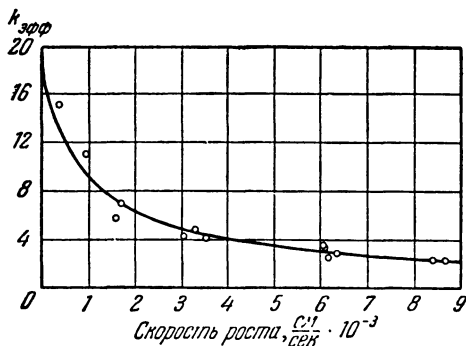


Рис. 218. Эффективный коэффициент сегрегации  $k_{\text{эфф}}$  бора в германии как функция скорости роста кристалла [31].

фронтом кристаллизации возникает градиент концентрации примесей, что увеличивает эффективный коэффициент сегрегации и ухудшает процесс очистки.

Как показали Холл [41] и Бертон и др. [25a], при направленной кристаллизации в стационарном состоянии эффективный коэффициент сегрегации может быть описан следующим уравнением:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_0}{k_0 + \left[ 1 - k_0 \exp\left(-\frac{v}{v_d}\right) \right]} \quad (\text{XI}, 58)$$

Здесь  $v$  — скорость роста кристалла (скорость перемещения границы твердая фаза — жидкая фаза при направленной кристаллизации), а  $v_d$  — характеристическая константа скорости роста, зависящая от перемешивания расплава и коэффициента диффузии примесей в расплаве (см., например, рис. 218). Если на границе фаз в некоторой узкой области раздела (толщиной  $\delta$ ) перемешивание осуществляется только за счет диффузии, то  $v_d = \frac{D}{\delta}$ .

Из формулы (XI,58) видно, что при  $v \rightarrow 0$   $k_{эфф} \rightarrow k_0$ . Для не очень больших скоростей роста при условии, что  $k_0 \ll 1$ , (XI,58) принимает следующий вид:

$$k_{эфф} = k_0 \exp\left(-\frac{v}{v_d}\right). \quad (XI,59)$$

Напротив, при очень больших скоростях роста, когда  $v \rightarrow \infty$ ,  $k_{эфф} = 1$ , и перераспределение примесей между жидкой и твердой фазами прекращается.

Распределение примесей в слитке, выраженном медленным охлаждением цилиндрического образца с одного конца, может быть описано уравнением:

$$N = k_{эфф} N_0 (1-l)^{k_0-1}, \quad (XI,60)$$

связывающим концентрацию  $N$  в твердом растворе со значением  $l$  — относительной долей длины закристаллизовавшейся части, отсчитанной от начала границы затвердевания слитка.  $N_0$  — начальная концентрация примеси в расплаве.

Уравнение (XI,58) выведено в предположении, что а) диффузия в твердой фазе незначительна и ею можно пренебречь и б) диффузия в жидкой фазе велика и приводит к полному выравниванию концентрации примеси в расплаве.

Детальный вывод и анализ уравнения (XI,58) дан в [25а].

## § 15. Элементы теории распада твердых растворов

Теория распада твердых растворов включает в себя две проблемы: 1) механизм возникновения центров распада — зародышей новой фазы и 2) кинетика роста этих зародышей и образование областей новой фазы. Пожалуй, наиболее трудной для теории является первая проблема — механизм образования зародыша. Обычно рассматриваются две возможности такого образования: 1) флуктуационная — появления зародыша в результате флуктуации плотности в однородном растворе и 2) нуклеационная, когда зародышем распада твердого раствора является примесь или структурный дефект решетки. Экспериментальные результаты, которые будут рассмотрены

в следующем параграфе, скорее подтверждают вторую возможность.

Скорость распада твердого раствора определяется концентрацией зародышей и скоростью подхода к ним примесных атомов посредством диффузии. Отсюда вытекает следующий вывод: скорость распада будет тем больше, чем больше коэффициент диффузии рассматриваемой примеси.

Кинетика распада твердого раствора схематически иллюстрируется на рис. 219.

Рассмотрим случай, когда концентрация зародышей остается постоянной в процессе распада, и выведем формулу для временной зависимости процесса образования новой фазы — соотношение, определяющее закон распада твердого раствора со временем. Пусть для определенности зародыши имеют сферическую форму. Тогда распределение концентрации частиц вокруг каждого зародыша в растворе,

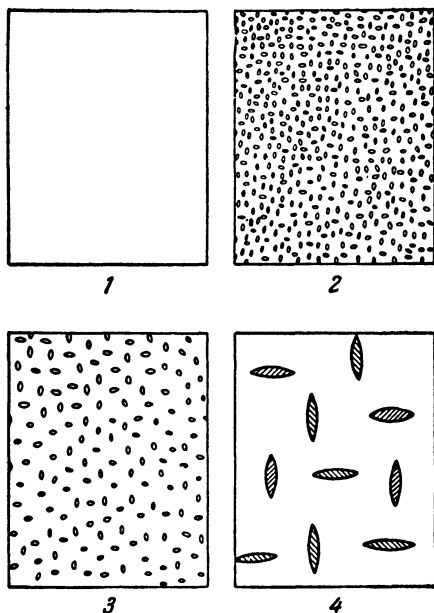


Рис. 219. Иллюстрация к кинетике распада твердого раствора;

1 — однородный твердый раствор; 2 — пересыщенный твердый раствор после закалки; 3 — начальная стадия распада; 4 — конечная стадия распада с выделением новой фазы.

когда установилось стационарное состояние, может быть задано уравнением

$$N = A + \frac{B}{r}, \quad (\text{XI}, 61)$$

где  $r$  — радиальное расстояние от центра зародыша, а  $A$  и  $B$  постоянные, которые могут быть определены из следующих граничных условий:

1)  $N=N_s$  при  $r=x$ , где  $N_s$  — концентрация примесей на границе зародыша, и

2)  $N=N_0$  при  $r=\infty$ , где  $N_0$  — концентрация примесей на достаточно большом удалении от зародыша. Подставив в (XI,61) определенные таким образом значения  $A$  и  $B$ , получаем следующую формулу для распределения частиц вокруг зародыша:

$$N = N_0 - \frac{N_0 - N_s}{r} x. \quad (\text{XI,62})$$

Число атомов примеси  $\Delta N$ , которые за 1 сек продиффузируют из раствора к такому сферическому зародышу, можно определить, воспользовавшись первым законом Фика

$$\Delta N = -4\pi x^2 D \left( \frac{\partial N}{\partial r} \right)_{r=x}. \quad (\text{XI,63})$$

Здесь  $D$  — коэффициент диффузии примесных атомов, а  $4\pi x^2$  — площадь поверхности сферического зародыша.

Пусть теперь каждый высаживающийся из раствора примесный атом увеличивает объем зародыша на величину  $\Delta V$ . Тогда скорость изменения объема этого зародыша будет равна

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi x^3}{3} \right) = 4\pi x^2 \Delta V \left( \frac{\partial N}{\partial r} \right)_{r=x}. \quad (\text{XI,64})$$

Подставив в это уравнение (XI,63), получаем

$$\frac{d(x^2)}{dt} = 2D\Delta V (N_0 - N_s). \quad (\text{XI,65})$$

Интегрирование этого уравнения приводит к следующему соотношению:

$$x^2 = 2D\Delta V (N_0 - N_s) t + A_1, \quad (\text{XI,66})$$

или

$$x^2 = 2D\Delta V (N_0 - N_s) t, \quad (\text{XI,66a})$$

так как константа интегрирования  $A_1 = 0$  (из условия, что при  $t=0$   $x=0$ ). Отсюда получаем уравнение для закона роста зародыша

$$\frac{4\pi}{3} x^3 = \frac{4\pi}{3} [2D\Delta V (N_0 - N_s)]^{3/2} t^{3/2}. \quad (\text{XI,67})$$

Рассмотрим теперь систему, состоящую из  $z$  идентичных зародышей, находящихся в единице объема раствора. Будем предполагать, что в начальный момент времени области обеднения раствора примесями вследствие диффузии их к зародышам не перекрываются. Тогда общий объем  $V$ -частиц, высадившихся из раствора за время  $t$ , будет

$$V = \frac{4\pi}{3} z [2D (N_0 - N_s) \Delta V]^{3/2} t^{3/2}. \quad (\text{XI}, 68)$$

Чтобы получить общее количество высадившихся примесных атомов, достаточно разделить  $V$  на объем атома  $\Delta V$ . Для удобства введем в рассмотрение величину  $\bar{N}$  — концентрацию оставшихся в растворе частиц. При этом

$$\bar{N} = N_0 - \frac{4\pi z}{3} \Delta V^{1/2} [2D (N_0 - N_s)]^{3/2} t^{3/2}, \quad (\text{XI}, 69)$$

или

$$\frac{\bar{N} - N_s}{N_0 - N_s} = 1 - \frac{4\pi z}{3} [(N_0 - N_s) \Delta V]^{1/2} (2D)^{3/2} t^{3/2}. \quad (\text{XI}, 70)$$

Уравнение (XI,70) выведено в предположении малых значений  $t$ , когда обедненные примесными атомами (вследствие диффузии к зародышам) области твердого раствора не перекрываются. В более общем случае закон распада твердого раствора может быть записан в виде

$$\begin{aligned} \frac{\bar{N} - N_s}{N_0 - N_s} &= \exp \left\{ - \frac{4\pi z}{3} [(N_0 - N_s) \Delta V]^{1/2} (2D)^{3/2} t^{3/2} \right\} = \\ &= \exp (-\alpha t^{3/2}). \quad (\text{XI}, 71) \end{aligned}$$

При выводе уравнения (XI,70) (а следовательно и (XI,71)) предполагалось также, что зародыши имеют сферическую форму. Нетрудно показать, что в случае зародышей цилиндрической формы

$$\frac{\bar{N} - N_s}{N_0 - N_s} = \exp (-\alpha t), \quad (\text{XII}, 72)$$

а в случае плоской дискообразной формы

$$\frac{\bar{N} - N_s}{N_0 - N_s} = \exp (-\alpha t^{5/2}). \quad (\text{XI}, 73)$$

Таким образом, исследуя кинетику распада твердых растворов, можно получить данные и о форме зародыша — геометрической форме областей новой фазы, образовавшейся в растворе.

Мы здесь кратко рассмотрели лишь некоторые вопросы, связанные с кинетикой распада твердых растворов и образованием новой фазы. Строгая теория процессов распада связана с термодинамическим описанием этих явлений — решением задачи об изменении термодинамических величин с изменением вследствие распада состава твердого раствора. Подробное изложение теории распада твердых растворов читатель может найти в обзорной статье Харди и Хилла, имеющейся в русском переводе [62], а также в недавно вышедшей работе Хема [63].

Ниже рассматриваются результаты некоторых экспериментальных исследований процессов распада твердых растворов в германии и кремнии. Эти исследования имели своей целью не только определить кинетику распада, но также выяснить и характер влияния взаимодействия примесей на механизм образования зародышей и роста новой фазы.

## § 16. Кинетика распада твердого раствора лития в германии

Кинетика распада твердого раствора лития в германии была впервые исследована Морином и Рейсом [64]. Насыщение германия литием производилось при  $425^\circ\text{C}$ , а процесс распада наблюдался при  $59$  и  $25^\circ\text{C}$  по изменению электропроводности и эффекта Холла этих образцов (рис. 220).

Прямолинейный ход зависимости  $\lg\left(\frac{N-N_s}{N_0-N_s}\right) = f(t^{3/2})$  в области достаточно больших времен подтверждает применимость закона распада (XI,71) к рассматриваемому случаю. Отклонения от прямой в этом случае могут быть вызваны неравномерным распределением концентрации зародышей по объему образца. Пунктирная прямая на рис. 220 является теоретической. Расчет ее был сделан следующим образом: зная значение коэффициента диффузии лития при  $25^\circ\text{C}$ , значения  $N_0$ ,  $N_s$  (по измерениям эффекта Холла) и  $\Delta V (= 2,3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^{-3})$ , а также величину



тангенса угла наклона прямой 1, вычислялась концентрация зародышей  $z$  по формуле (XI,71). Полагая далее, что полученное значение  $z$  справедливо и для второго образца, а также воспользовавшись значением  $D$  при  $59^\circ \text{C}$ , можно было по формуле (XI,71) определить также величину  $\alpha_2$  и в соответствии с этим провести прямую 2. Как видно из графика рис. 220, эта прямая проходит

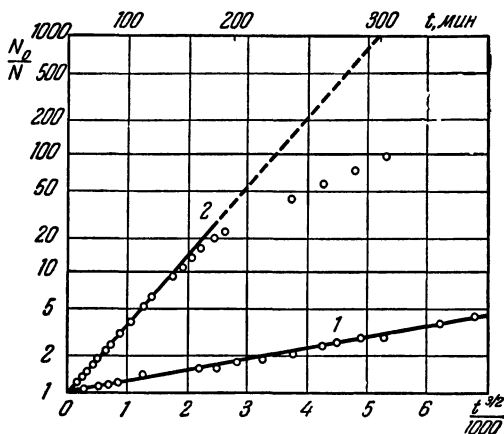


Рис. 220. Распад твердого раствора германий—литий при  $25^\circ \text{C}$  (1) и при  $59^\circ \text{C}$  (2) [64].

через экспериментальные точки для достаточно широкого интервала времени  $t$ , что является также и количественным подтверждением формулы (XI,71).

Каков механизм появления зародышей в твердом растворе Ge—Li? Морин и Рейс [64] предполагают, что такие зародыши возникают вследствие попадания иона лития из междоузлия в вакансию, с образованием комплекса  $\text{Li} \square$ :



Таким образом, концентрация зародышей должна определяться концентрацией Li и концентрацией вакансий в германии. Поскольку в свою очередь концентрация вакансий зависит от совершенства кристалла — наличия

дислокаций и примесей (помимо лития), то эти факторы должны также сказаться и на скорости распада твердого раствора. Действительно, в работе [64] было однозначно показано, что скорость распада твердого раствора Ge—Li сильно возрастает с увеличением плотности дислокации в кристалле (рис. 221).

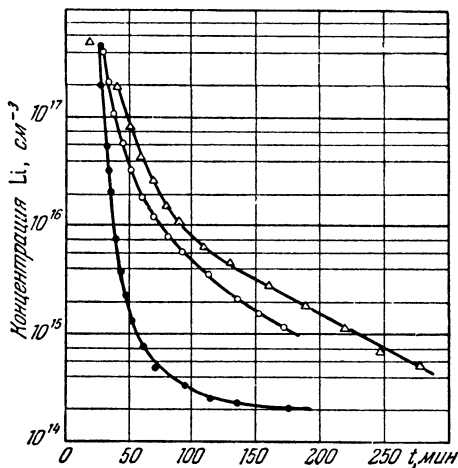


Рис. 221. Влияние дислокаций на скорость распада твердого раствора германий — литий. Образец насыщался литием при  $425^{\circ}\text{C}$ , а распад наблюдался при  $59^{\circ}\text{C}$ . Плотность дислокаций:  $\Delta$  —  $800\text{ см}^{-2}$ ;  $\square$  —  $2800\text{ см}^{-2}$ ;  $\bullet$  —  $90\,000\text{ см}^{-2}$  [64].

Влияние примесей и структурных дефектов на кинетику распада твердого раствора лития в германии также исследовалось нами совместно с Цзян Пи-хуаном и Махнёвым. В качестве примеси была выбрана медь, обладающая большой скоростью диффузии и являющаяся акцептором в германии. Структурные дефекты в образцах создавались пластической деформацией или путем закалки образцов от высокой температуры.

Для легирования германия медью последняя наносилась на поверхность образца электролизом из водного раствора  $\text{CuSO}_4$ . Затем образец подвергался диффузионному

отжигу в установке, изображенной на рис. 222. Для отжига образец помещался в кварцевый стаканчик, подвешенный в вакуумной печи на нихромовой нити. Другой

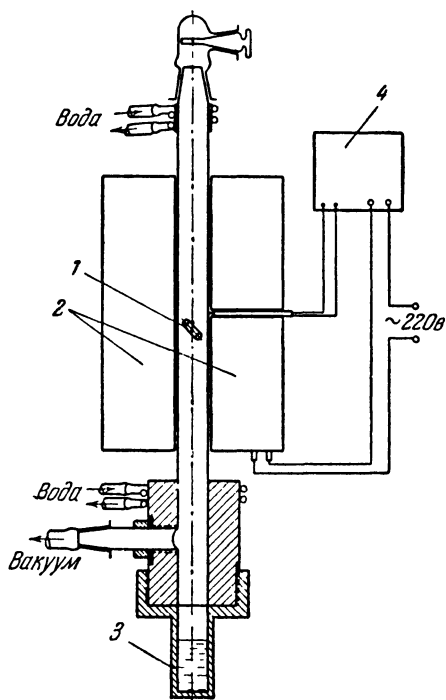


Рис. 222. Установка для закалки образцов, легированных быстродиффундирующими примесями.

1 — образец, 2 — печь, 3 — сосуд с гликолем, 4 — терморегулятор.

конец нити наматывался на ось вакуумного крана таким образом, что вращением этого крана можно было перемещать образец в вертикальном направлении вдоль кварцевой трубы. Нижний конец кварцевой трубы был заделан в металлический цилиндр с боковым отверстием для откачки воздуха из системы. На цилиндр навинчивался стаканчик с гликолем, в который сбрасывался образец для закалки после диффузионного отжига. Такое устрой-

ство позволяло мгновенно (за доли секунды) производить закалку легированных медью образцов. Для определения концентрации меди в образцах при такой закалке можно было пользоваться данными о растворимости, приведенными в § 9.

Охлаждение нелегированных медью образцов производилось погружением ампул с нагретыми до высокой температуры образцами в холодную воду.

Для вычисления концентрации вакансий, возникших в образцах вследствие термической закалки и пластической деформации, мы воспользовались данными об изменении концентрации носителей тока в этих образцах после закалки или деформации.

Легирование литием производилось путем совместного высокотемпературного диффузионного отжига в откачанных кварцевых ампулах образцов германия и металлического лития.

Закалка образцов производилась сбрасыванием ампул в холодную воду, при этом твердый раствор становился пересыщенным. Закаленные образцы извлекались из ампул, очищались наждачной бумагой от поверхностного слоя и протравливались в СР-4. Затем по изменении электрических свойств со временем наблюдалась кинетика распада твердого раствора. Все измерения производились при комнатной температуре.

«Законность» электрического метода наблюдения распада твердого раствора лития в германии обуславливается малой энергией ионизации атомов лития в германии (0,0093 эв).

Поскольку при комнатной температуре все находящиеся в решетке германия атомы лития ионизированы, то и концентрация электронов, определяющая величину электропроводности германия, равна концентрации растворенных атомов лития. Однако это относится лишь к тем атомам лития, которые находятся в междоузлиях кристаллической решетки германия. Если же, по каким-либо причинам, происходит коагуляция этих атомов лития, выпадение их из раствора, то они перестают быть донорами в германии. Поэтому измерения удельного сопротивления образцов в функции времени и позволяют определить изменение со временем концентрации растворенных атомов

лития. При этом, однако, следует также учитывать зависимость подвижности носителей тока от концентрации примесных центров.

В нашем случае мы этой зависимостью пренебрегали и для вычисления концентрации атомов лития в германии  $N_{Li}(t)$  как функции времени пользовались простой формулой

$$N_{Li}(t) = \frac{1}{e\rho(t)u} . \quad (XI,75)$$

Здесь  $\rho(t)$  — удельное сопротивление,  $e$  — заряд,  $u$  — подвижность носителей тока.

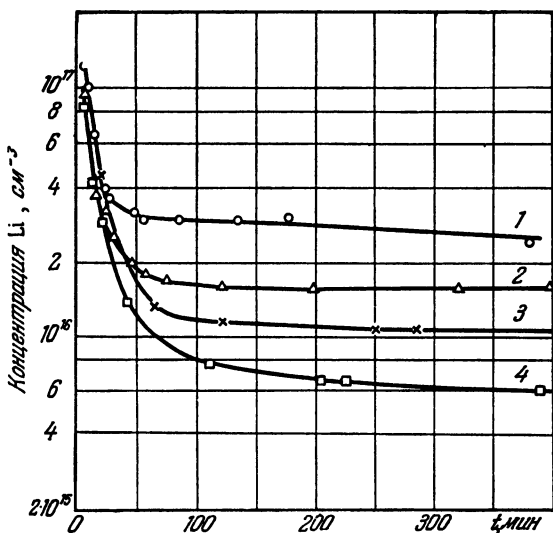


Рис. 223. Кинетика распада твердого раствора Ge—Li для образцов германия, подвергнутых предварительной термической закалке. Вакансии созданы закалкой от температур: 1—500, 2—600, 3—700, 4—800° С.

Полученные нами результаты иллюстрируются приведенными ниже графиками. Из рис. 223 видно, что оставшаяся после распада твердого раствора концентрация лития тем меньше, чем больше плотность вакансий.

Из графиков рис. 224 видно, что распад твердого раствора в деформированных образцах происходит значительно интенсивнее и полнее, чем в недеформированных. В деформированных образцах предельное значение концентрации Li на один-два порядка ниже, чем в недеформированных образцах.

Присутствие примесей также оказывает влияние на распад твердого раствора. Из рис. 225 видно, что введение меди задерживает распад твердого раствора Li в Ge, причем тем больше, чем больше концентрация меди.

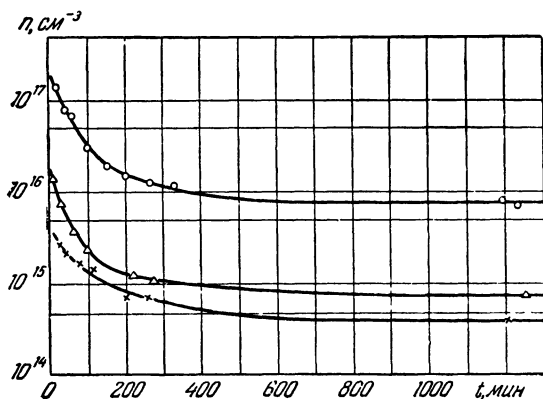


Рис. 224. Кинетика распада твердого раствора Ge—Li в деформированных и недеформированных образцах.

Δ и × — деформированные образцы; ○ — недеформированные образцы.

Полученные нами результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Наличие структурных дефектов, созданных термическим или механическим путем, ускоряет процесс распада твердого раствора лития в германии и делает этот распад более полным (уменьшается оставшаяся после распада концентрация лития в образцах). Эти результаты находятся в полном согласии с данными [64] и подтверждают точку зрения о механизме возникновения центров распада, как акте захвата атома лития вакансией.

Обращает на себя внимание также следующий факт: предельная концентрация лития в исследованных нами образцах после распада значительно выше значения растворимости Li в Ge при комнатной температуре ( $\sim 10^{14}$  см $^{-3}$ ). Это может быть следствием одной из двух причин: а) наличия в образцах локальных областей распада, что может вызвать сильные локальные искажения в кристаллической решетке германия и приведет к увеличению растворимости лития; б) замедления процесса распада из-за ограничения дальнейшего увеличения размеров микрообластей распада твердого раствора.

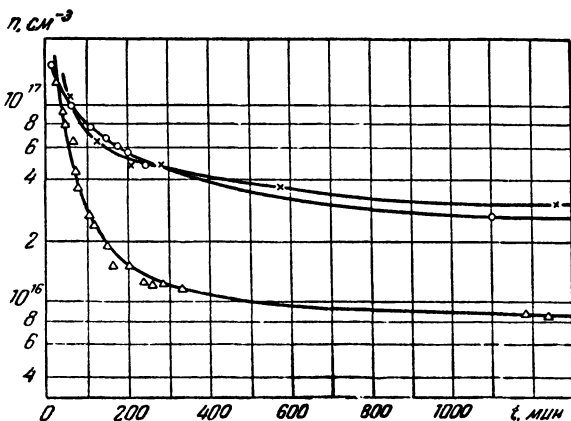


Рис. 225. Кинетика распада твердого раствора Ge—Li в образцах германия, предварительно легированных медью.

○ и × — образцы, легированные медью; △ — контрольные образцы (без меди).

Дальнейшее увеличение этих областей должно уже быть связано с перестройкой всей кристаллической решетки образца.

2. Наличие меди в твердом растворе литий — германий приводит к появлению акцепторно-донорного взаимодействия между примесными атомами меди и лития (перераспределение зарядов и появление нейтральных атомов лития, а также кулоновское взаимодействие между ионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cu}^-$ ), что замедляет процесс диффузии лития, а сле-

довательно и распад твердого раствора. С другой стороны, поскольку медь образует с германием твердый раствор замещения, то введение ее может привести также к уменьшению центров распада — свободных вакансий, куда могут попадать ионы лития из междоузлий.

### § 17. Распад твердых растворов меди и никеля в германии и кремнии

Фуллер и др. [19] исследовали с помощью радиографирования процесс выделения меди из пересыщенных твердых растворов в германии. При этом они установили, что отжиг при более низких температурах предварительно закаленных образцов приводит к образованию локальных скоплений меди в образцах. Логан [66] обнаружил, что скорость распада твердого раствора меди в германии значительно возрастает при увеличении плотности дислокаций в образцах. Это же явление было более детально исследовано Твитом [67].

Экспериментальные данные [67] приводят к следующей временной зависимости скорости распада:

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right). \quad (\text{XI}, 76)$$

Здесь  $N_0$  — начальная концентрация меди в образцах, а  $\tau_0 = \frac{1}{\alpha}$  — константа, равная 50 мин. для деформированных образцов германия и 95 час. для недеформированных образцов. Было обнаружено также, что для образцов с данной плотностью дислокаций временная константа  $\tau_0$  имеет различную температурную зависимость в области низких и в области высоких температур. При этом в области низких температур значения  $\tau_0$  для всех образцов (с плотностью дислокаций от  $10^5 \text{ см}^{-2}$  и выше) укладываются на прямую

$$\tau_0 = 3,6 \cdot 10^{-16} \exp\left(\frac{2,7 \text{ эв}}{kT}\right) \text{ сек.}$$

В области высоких температур прямолинейные участки имеют наклон, соответствующий 1,3 эв. При этом положение области перехода от одной температурной зависимости



к другой зависит от плотности дислокаций в образце (рис. 226). Такая зависимость  $\tau_p$  от температуры обуславливается различным характером изменения коэффициента

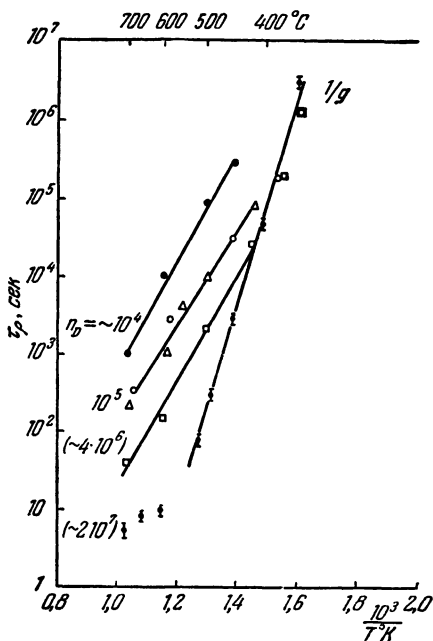


Рис. 226. Зависимость постоянной времени распада  $\tau_0$  от температуры для твердого раствора меди в германии.

Цифрами указана плотность дислокаций в образцах;  $1/g$ —образец, подвергнутый пластической деформации [67].

диффузии меди в образцах германия с различной плотностью дислокаций при высоких и низких температурах (см. гл. VII).

Из полученных в работе [67] данных также следует, что дислокации увеличивают концентрацию зародышей, обуславливающих распад твердого раствора меди в германии аналогично тому, как это имеет место в случае распада твердого раствора лития в германии.

Пеннинг [68] исследовал процесс выделения меди и никеля из пересыщенных твердых растворов в германии. Он пришел к выводу, что скорость выделения определяется скоростью уничтожения вакансий на дислокациях или на поверхности кристалла, а также соотношением между находящимися в равновесии атомами меди (или никеля) в узлах и междоузлиях. Наличие избыточных вакансий (созданных закалкой или дислокациями) увеличивает растворимость меди и никеля. При одинаковой скорости дислокаций скорость высаживания никеля значительно превосходит скорость высаживания меди.

А. Елистратов и П. Камаджиев [69] исследовали кинетику распада пересыщенного твердого раствора меди в германии с помощью рентгеновского анализа. Исследование было выполнено на образцах германия *n*- и *p*-типа с удельным сопротивлением  $\sim 20-50$  ом·см. Легирование медью производилось диффузионным методом при температурах от 870 до 900° С. Закалка образцов до комнатной температуры достигалась быстрым погружением ампул в холодную воду. Распад пересыщенных растворов изучался при трех температурах: 550, 625 и 670° С. Рентгенограммы снимались на смешанном излучении  $\text{CuK}$  с неподвижного кристалла, установленного в положение, близкое к брегговскому отражению для изучаемого узла обратной решетки германия. Полученные рентгенограммы давали возможность проследить появление и развитие эффектов аномального рассеяния, связанных с распадом раствора и выделением новой фазы.

Исследование [69] показало, что, несмотря на самую малую концентрацию  $\text{Cu}$  в  $\text{Ge}$ , в процессе распада в матрице возникают сильные структурные изменения, которые обнаруживаются по дифракционным эффектам на рентгенограммах.

Деш [70] исследовал распад твердого раствора меди в кремнии в зависимости от плотности дислокаций в образцах. Осаждение меди наблюдалось с помощью инфракрасного микроскопа. Исследование показало, что при распаде твердого раствора медь скапливается на дислокациях. При этом интенсивность распада находится в прямой связи с плотностью дислокаций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, ОНТИ, 1938.
2. W. Hume-Rothery, V. Rautnor, *Phil. Mag.* XXV, 335 (1938).
3. С. Конобеевский, *Ann. Phys.* 63, 161 (1938).
4. С. Конобеевский, Уч. зап. МГУ 79, 113 (1944).
5. С. Конобеевский Изв. сект. физ.-хим. анализа XVI, 4, 32 (1948).
6. H. Jones, *Proc. Roy. Soc. A*144, 225 (1934).
7. N. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and alloys*, Oxford (1936).
8. А. Смирнов, Докторская диссертация (1946).
9. Е. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, Изд. АН СССР, 1947.
10. Н. Агеев, Природа химической связи в металлических сплавах, Изд. АН СССР (1946).
11. К. Вагнер, Термодинамика сплавов, Металлургиздат, 1957.
12. Я. Уманский, Б. Финкельштейн, М. Блантер, С. Кишкин, Н. Фазов, С. Горелин, Физическое металловедение, ГИТЛ по черной и цветной металлургии, М. 1955.
13. H. Reiss, *J. Chem. Phys.* 21, 7, 1209 (1953).
14. H. Reiss, C. Fuller, *J. Metals* 8, 2, 276 (1956).
15. H. Reiss, C. Fuller, F. Morin, *B. S. T. J.* 35, 3, 535 (1956).
16. C. Thurmond, J. Struthers, *J. Phys. Chem.* 57, 831 (1953).
17. R. Hall, *Phys. Chem. of Solids*, 3, 1/2, 63 (1957).
18. C. Fuller, J. Struthers, *Phys. Rev.* 87, 3, 526 (1952).
19. C. Fuller, J. Struthers, J. Ditzinger, K. Wolfstern, *Phys. Rev.* 93, 1182 (1954).
20. R. Hodgkinson, *Phil. Mag.* 46, 410 (1955).
21. K. Woodbury, W. Tyllier and R. Newman, *Phys. Rev.* 97, 3, 669 (1955).
22. F. Maesan, J. Brenkman, *Phys. Res. Rep.*, 9, 225 (1954).
23. А. Бугай, В. Косенко, Е. Миселюк, *ЖТФ* 27, 1 (1957).
24. В. Василевская, Е. Миселюк, *Укр. ФК* 3, 1, 77 (1958).
25. J. Burton, E. Kolb, W. Slichter, J. Struthers, *J. Chem. Phys.* (1953).
- 25a. J. Burton, R. Prim, W. Seichter, *J. Chem. Phys.* 21, 11, 1987—1991 (1953).
26. А. Бугай, В. Косенко, Е. Миселюк, *ЖТФ*, 27, 8, 1671 (1957).
27. W. Dunlap, *Phys. Rev.* 96, 1, 40 (1954); 97, 3, 614 (1955).

28. E. Pell, *Phys. Chem. Solids* 3, 1/2, 74 (1957).
29. C. Thurmond, F. Trumbore, M. Kowalchic, *J. Chem. Phys.* 25, 4, 799 (1956).
30. F. Trumbore, *J. Electrochem. Soc.* 103, 11, 597 (1956).
31. E. Budgers, E. Kolb, *J. Chem. Phys.* 25, 4, 648 (1956).
32. J. Struthers, *J. Appl. Phys.* 27, 12, 1560 (1956).
33. E. Taft, F. Horn, *Phys. Rev.* 93, 1, 64 (1954).
34. J. Burton, *Physica* XX, 845 (1954).
35. C. Collins, R. Carlson, C. Glacher, *Phys. Rev.* 105, 1168 (1957).
36. C. Fuller, J. Ditzenberger, *Phys. Rev.* 91, 193 (1953).
37. C. Fuller, *J. Chem. Phys.* VII, 27, 1, 318 (1957).
38. C. Fuller, F. Morin, *Phys. Rev.* 105, 2, 379 (1957).
- 38a. D. Navon, V. Chernishov, *J. Appl. Phys.* 28, 7, 823 (1957).
39. R. Miller, Savage, *J. Appl. Phys.* 27, 1430 (1956).
40. J. Meijering, *Philips Res. Rep.* 3, 281 (1948).
41. J. Hall, *J. Phys. Chem.* 57, 836 (1953).
42. H. Reiss, C. Fuller, A. Petruszkiewicz, *J. Chem. Phys.* 25, 4, 650 (1956).
43. H. Reiss, C. Fuller, *Phys. Chem. Solids* 4, 1/2, 58 (1958).
44. J. Maita, *Phys. Chem. Solids* 4, 1/2, 68 (1958).
45. F. Morin, H. Reiss, *Phys. Rev.* 105, 384 (1957).
46. Б. Болтакс, *Полупроводники в науке и технике*, Изд. АН СССР 1, стр. 221, 1957.
47. C. Fuller, J. Whelan, *Phys. Chem. Solids* 6, 2/3, 173 (1958).
48. J. Mullin, *J. Elektron and Control* 4, 4, 358 (1958).
49. O. Folberth, E. Schillmann, *Z. Naturforsch.* 12a, 11, 943 (1957).
50. H. Stöhr, W. Klemm, *Z. anorg. Chem.* 241, 305 (1939).
51. D. Thurmond, *J. Chem. Phys.* 57, 827 (1954).
52. А. Регель, А. Блум, *ЖТФ* 23, 6, 783 (1953).
53. O. Folberth, *Z. Naturforsch.* B10a, 6, 502 (1955).
54. W. Köster and B. Thomas, *Z. Metallk.* 46, 293 (1955).
55. J. Wooley, B. Smith, *Proc. Phys. Soc.* 72, 2, № 464, 214 (1958).
56. Н. Горюнова, *Исследования в области химии полупроводников*, автореферат докторской диссертации, ЛФТИ (1958).
57. Е. Никольская и А. Регель, *ЖТФ* 25, 8, 1352 (1955).
58. О. Елпатъевская, Р. Коникова, А. Регель, И. Яворский, *ЖТФ* 26, 10, 2154 (1956).
59. E. Johnson, S. Chrián, *Phys. Rev.* 95, 560 (1954).
60. K. Weiser, *J. Phys. Chem.* 7, 2/3, 118 (1958).
61. *Методы получения чистых металлов*, сб. под ред. В. С. Емельтова и А. И. Евстюхина, ИЛ, 1957.

62. Г. Харди и Т. Хилл, Успехи физики металлов II, Металлургиядат (1958).
  63. Ф. Нам, J. Phys. Chem. Solids 6, 4, 335 (1958).
  64. F. J. Morin, H. Reiss, J. Phys. Chem. Solids 3, 3/4, 196 (1957).
  65. Л. Коренблит, А. Штейнберг, ЖТФ 26, 5, 927 (1956).
  66. R. A. Logan, Phys. Rev. 100, 2, 615 (1955).
  67. A. Tweet, Phys. Rev. 106, 2, 221 (1957).
  68. P. Penning, Phil. Res. Reports 13, 4 (1958).
  69. А. Елистратов и П. Камаджиев, ДАН СССР 125, 3, 538 (1959).
  70. W. C. Dash, J. Appl. Phys. 27, 10, 1193 (1956).
  71. Б. И. Болтакс и Сюэ Шиньнь, ФТТ 2, 11, 2677 (1960)
  72. C. Thurmond, Semiconductors, Edited by N. Hannay, New York 188 (1959).
  73. См. [38a].
-

*Борис Исифович Болтаж*  
«Диффузия в полупроводниках»

Редактор *В. Д. Козлов.*  
Техн. редактор *Н. Я. Мурашова.*  
Корректор *Э. В. Астонеева.*

---

Слано в набор 12/IV 1961 г.  
Подписано к печати 15/IX 1961 г.  
Бумага 84×108/32. Физ печ. л. 14,5.  
Условн. печ. л. 23,78. Уч-изд л. 22,64.  
Тираж 15000 экз. Т-08755. Цена кни-  
ги 1 р. 28 к. Заказ № 1034.

---

Государственное издательство  
физико-математической литературы.  
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

---

Московская типография № 5  
Мосгорсовнархоза.  
Москва, Трехпрудный пер., 9