

**С.С. ГОРЕЛИК
М.Я. ДАШЕВСКИЙ**

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

Группа \ Период	II	III	IV	V	VI
2			C		
3			Si		
4	Zn	Ga	Ge	As	Se
5			Sn		

**С.С. ГОРЕЛИК
М.Я. ДАШЕВСКИЙ**

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

2-е издание, переработанное и дополненное

Рекомендовано

*Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров
«Материаловедение и технология новых материалов»,
и направлению дипломированных специалистов
«Материаловедение, технологии материалов и покрытий»*

АБОНЕМЕНТ
УЧЕБН. ЛИТЕРАТУРЫ
ИТЕ

МОСКВА
•МИСИС•
2003

УДК 537.331.33

ББК 31.233

Г68

Рецензенты: Московский государственный институт электроники и математики (технический университет), кафедра материаловедения электронной техники; Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, кафедра технологии полупроводниковых материалов; акад. РАН Ю. А. Осипьян.

Горелик С. С., Дашевский М. Я.

Г68

Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов.

– М.: • МИСИС •, 2003. – 480 с.

ISBN 5-87623-018-7

Рассмотрены свойства различных полупроводниковых и диэлектрических материалов и частично металлов, используемых в твердотельной электронике. Показано влияние природы химических связей, химического и фазового состава, атомной структуры и структурных несовершенств на свойства этих материалов. Проанализированы различные способы управления этими свойствами, способы легирования полупроводниковых и диэлектрических фаз, процессы распада пересыщенных твердых растворов и предраспадные явления, процессы геттерирования и другие. Рассмотрены фазовые и структурные превращения и их механизмы при кристаллизации, получении монокристаллов, поликристаллических и аморфных полупроводников и диэлектриков, пленок и многослойных гомо- и гетероэпитаксиальных композиций с заданными свойствами.

Предназначен для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров «Материаловедение и технология новых материалов» и направлению подготовки дипломированных специалистов «Материаловедение, технологии материалов и покрытий».

Ил. 432. Табл. 72. Библиогр. список: 137 назв.

УДК 537.331.33

ББК 31.233

ISBN 5-87623-018-7

© С. С. Горелик, М. Я. Дашевский, 2003

• МИСИС •, 2003

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
-------------------	---

Введение	9
----------------	---

Раздел первый

Основные представления о химических связях, строении атомов и свойствах элементарных полупроводников, диэлектриков и металлов	19
--	----

Глава 1. Химические связи, строение атомов и Периодический закон Д. И. Менделеева	20
---	----

§ 1. Химическая связь	20
§ 2. Электронное строение атомов	22
§ 3. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	25
§ 4. Энергетические зоны валентных электронов	29
§ 5. Прочность химических связей	33
§ 6. Направленность и насыщенность химических связей	38

Глава 2. Основные свойства полупроводников, диэлектриков и металлов	40
---	----

§ 1. Общие положения	40
§ 2. Электрические свойства	41
§ 3. Тепловые свойства	46
§ 4. Оптические свойства	51
§ 5. Акустические свойства	56
§ 6. Магнитные свойства	58
§ 7. Механические свойства	65

Глава 3. Структура и свойства веществ с разными типами химических связей	68
--	----

§ 1. Ионная связь	68
§ 2. Ван-дер-ваальсова (поляризационная) связь	75
§ 3. Металлическая связь	76
§ 4. Ковалентная связь	90
§ 5. Элементарные полупроводники IVB подгруппы Периодической системы элементов	95
§ 6. Элементарные полупроводники VB—VIIB подгрупп	103

Контрольные вопросы и задачи к первому разделу	106
--	-----

Раздел второй

Химические связи, структура и свойства двойных и тройных полупроводниковых и диэлектрических соединений	108
--	-----

Глава 4. Двойные полупроводниковые соединения	109
---	-----

§ 1. Закономерности образования двойных полупроводниковых фаз	109
§ 2. Двойные алмазоподобные полупроводниковые соединения	110
§ 3. Соединения типа $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ и твердые растворы на их основе	124
§ 4. Соединения типа $A^{\text{I}}B^{\text{VII}}$	128
§ 5. Общие замечания о соединениях типа $A^N B^{8-N}$ (где N изменяется от 1 до 4)	129
§ 6. Соединения типа $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ и $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$	134
§ 7. Соединения типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$	137
§ 8. Соединения типа $A_2^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$	139
§ 9. Соединения фуллеренов	141

Глава 5. Тройные полупроводниковые соединения	142
§ 1. Закономерности образования тройных полупроводниковых фаз	142
§ 2. Тройные полупроводниковые алмазоподобные фазы	143
Глава 6. Диэлектрические соединения	148
§ 1. Основные особенности диэлектрических соединений	148
§ 2. Виды и механизмы поляризации в диэлектриках	150
§ 3. Важнейшие классы активных диэлектриков	151
§ 4. Ферриты	160
§ 5. Материалы твердотельных оптических квантовых генераторов	161
§ 6. Пассивные диэлектрики	164
Глава 7. Аморфные полупроводники	167
§ 1. Общие представления	167
§ 2. Электронные состояния в аморфных полупроводниках	170
§ 3. Аморфные полупроводники с тетраэдрической координацией	172
§ 4. Применение аморфных полупроводников с тетраэдрической координацией	173
§ 5. Аморфные (стекловидные) полупроводники с нететраэдрической координацией	175
Контрольные вопросы и задачи ко второму разделу	176
Раздел третий	
Фазовые равновесия в полупроводниковых, диэлектрических и металлических системах	178
Глава 8. Некоторые вопросы термодинамики фазовых равновесий	179
§ 1. Основные определения	179
§ 2. Фазовые равновесия	182
Глава 9. T—X-диаграммы фазовых равновесий двойных систем с неограниченной растворимостью компонентов	189
§ 1. Правила построения фазовых диаграмм в координатах T — X	189
§ 2. Диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях	191
§ 3. Построение и анализ диаграмм с неограниченной растворимостью по данным об изменении термодинамического потенциала. Коэффициент распределения	194
Глава 10. T—X-диаграммы фазовых равновесий двойных систем с ограниченной растворимостью компонентов	200
§ 1. Переход от неограниченной растворимости к ограниченной	200
§ 2. Диаграммы фазовых равновесий с эвтектическим превращением	208
§ 3. Диаграммы фазовых равновесий с перитектическим превращением	213
§ 4. Диаграммы фазовых равновесий с химическими соединениями	215
§ 5. Отклонения от равновесного состояния. Роль диаграмм фазовых равновесий при выборе условий кристаллизации и термической обработки	218
Глава 11. T—X-диаграммы фазовых равновесий тройных систем	222
§ 1. Основные представления, используемые при построении диаграмм фазовых равновесий тройных систем	222
§ 2. Тройная диаграмма фазовых равновесий системы с неограниченной растворимостью компонентов	225
§ 3. Тройная диаграмма фазовых равновесий системы с моновариантным (трехфазным) эвтектическим превращением	227

§ 4. Тройная диаграмма фазовых равновесий системы, в которой реализуется неинвариантное (четырёхфазное) эвтектическое превращение	229
§ 5. Тройная диаграмма фазовых равновесий системы с устойчивым (конгруэнтно плавящимся) химическим соединением	233
§ 6. Тройная диаграмма фазовых равновесий системы с неустойчивым (инконгруэнтно плавящимся) химическим соединением	235
§ 7. Построение $T-X$ -диаграмм фазовых равновесий и использование их для расчета термодинамических свойств фаз. Применение ЭВМ при построении и анализе диаграмм фазовых равновесий	237
Глава 12. $P-T$- и $P-T-X$-диаграммы фазовых равновесий	239
§ 1. Общие сведения	239
§ 2. Диаграммы фазовых равновесий в однокомпонентных системах, построенных в координатах $P-T$	240
§ 3. Диаграммы фазовых равновесий, построенные в координатах $P-T-X$	242
Контрольные вопросы и задачи к третьему разделу	247
 Раздел четвертый	
Структурные дефекты в твердых телах, примеси, диффузия, легирование: влияние на свойства	249
 Глава 13. Структурные дефекты в реальных моно- и поликристаллических твердых телах, их типы, источники образования, поведение, влияние на свойства	250
§ 1. Общие понятия о типах дефектов	250
§ 2. Точечные дефекты	251
§ 3. Линейные несовершенства (дислокации)	263
§ 4. Движение дислокаций и их влияние на механические и электрофизические свойства	276
§ 5. Двухмерные несовершенства	279
§ 6. Объемные (трехмерные) несовершенства	286
 Глава 14. Особенности поверхностных явлений в полупроводниковых фазах	289
§ 1. Некоторые вопросы термодинамики поверхностных явлений	289
§ 2. Физические свойства поверхности полупроводниковых фаз	293
§ 3. Поверхностные свойства некоторых алмазоподобных полупроводников	296
 Глава 15. Примеси в полупроводниках и диэлектриках	300
§ 1. Легирующие примеси	300
§ 2. Фоновые примеси	318
 Глава 16. Диффузия в материалах твердотельной электроники	322
§ 1. Движущие силы и разновидности процессов диффузии	322
§ 2. Количественные закономерности диффузии	323
§ 3. Частные решения второго уравнения диффузии	325
§ 4. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации диффундирующей примеси и вещества матрицы	328
§ 5. Возможные атомные механизмы диффузии в твердых телах	330
§ 6. Основные параметры диффузии	333
§ 7. Влияние структурных несовершенств, состава, природы матрицы и диффузанта на скорость и параметры диффузии	336
§ 8. Явления, сопровождающие диффузию	345

Глава 17. ЛЕГИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ И ИОННЫХ ПУЧКОВ	349
§ 1. Легирование с использованием ядерных реакций	349
§ 2. Легирование методом ионного внедрения (имплантации)	353
Контрольные вопросы и задачи к четвертому разделу	363
Раздел пятый	
Фазовые и структурные изменения, упругие напряжения при кристаллизации, пластической деформации, получение поликристаллических пленок, эпитаксиальных и аморфных слоев и их композиций	366
Глава 18. Основные положения общей теории образования фаз	367
§ 1. Образование зародышей новой фазы	369
§ 2. Рост зародышей новой фазы	375
§ 3. Особенности фазовых превращений в твердых телах	378
Глава 19. Кристаллизация полупроводников и диэлектриков из расплавов и растворов	384
§ 1. Представления о механизмах роста кристаллов из расплавов и растворов	384
§ 2. Распределение примесей между расплавом (раствором) и растущим кристаллом	387
§ 3. Выращивание монокристаллов с однородным или заданным распределением примесей	394
§ 4. Выращивание совершенных монокристаллов	399
Глава 20. Макронапряжения и пластическая деформация в слитках и эпитаксиальных композициях	409
§ 1. Макронапряжения	409
§ 2. Пластическая деформация	414
§ 3. Текстуры	421
Глава 21. Термическая обработка	425
§ 1. Назначение и виды термической обработки	425
§ 2. Механизмы различных видов термической обработки	426
Глава 22. Эпитаксиальные слои, поликристаллические и аморфные пленки	435
§ 1. Эпитаксиальные слои	435
§ 2. Механизм и кинетика формирования слоев и пленок	436
§ 3. Дефектообразование в эпитаксиальных слоях	438
§ 4. Поликристаллические пленки полупроводников	443
§ 5. Поликристаллические пленки металлов	447
§ 6. Аморфные диэлектрические пленки	450
Контрольные вопросы и задачи к пятому разделу	453
Приложение. Диаграммы фазовых равновесий	455
Рекомендательный библиографический список	472
Предметный указатель	475

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Материаловедение полупроводников и диэлектриков» является базовой учебной дисциплиной, обеспечивающей подготовку бакалавров, инженеров и магистров по направлениям, связанным с твердотельной электроникой. Настоящий учебник представляет собой второе издание учебника тех же авторов и того же названия, изданного пятнадцать лет тому назад (1988 г.). Целесообразность переиздания учебника вызвана двумя обстоятельствами: во-первых, издание 1988 г. стало библиографической редкостью и практически отсутствует в вузовских библиотеках; во-вторых, в электронной технике произошли серьезные изменения в составе используемых ею материалов и в технологиях их получения, в различных способах воздействия на них с целью расширения выполняемых ими функций. Повысилась плотность интеграции электронных приборов. Темпы, с которыми происходят эти изменения, столь высоки, что учебная литература практически неизбежно отстает от них. В силу этого произошедшие изменения не полностью отражены даже в новом издании.

В новом учебнике приведены принципиальные результаты в области материаловедения полупроводников и диэлектриков, полученные за годы, прошедшие после выхода в свет первого издания учебника, отражающие тенденции в развитии материаловедения полупроводников и диэлектриков. В частности, расширено изложение представлений о сложном характере химических связей в полупроводниках, что облегчает понимание особенностей воздействия на свойства основного состава легирующих примесей и позволяет рассчитывать и прогнозировать свойства новых материалов. Значительно расширены разделы о диэлектриках, играющих все большую роль в электронной технике и оптоэлектронике, о квантовых оптических генераторах и преобразователях энергии. Уделено внимание важному подклассу полупроводниковых соединений — нитридам элементов IIIВ подгруппы.

Приведены данные по структуре и свойствам теоретически предсказанной и недавно экспериментально полученной еще одной аллотропической модификации углерода — фуллерена. По прогнозам он и соединения на его основе должны найти широкое применение во многих областях науки и техники, в том числе электроники, и стать одними из важных материалов XXI века.

Представлены новые и уточненные данные об аморфных полупроводниках, многослойных эпитаксиальных структурах, в частности приведены сведения о получении эпитаксиальных структур методом прямого сращивания пластин. Расширен материал по многокомпонентным полупроводниковым соединениям. Приведены новые данные по фазовым равновесиям в полупроводниковых системах и поверхностным явлениям в полупроводниках, а также новые результаты по структурным особенностям и свойствам легированных полупроводников, в том числе по влиянию переходных и редкоземельных металлов на физические свойства алмазоподобных полупроводников. Рассмотрены новые закономерности в поведении примесей в полупроводниках.

Значительно полнее изложены данные о предраспадных явлениях и распаде пересыщенных твердых растворов на основе полупроводников, образовании микровыделений (в том числе микродефектов) и роли собственных точечных дефектов и фоновых примесей в их образовании; о влиянии изовалентного легирования на распад пересыщенных твердых растворов рассмотрено на примере твердых растворов на основе кремния, легированного германием.

Увеличен объем материалов о легировании с помощью ионной имплантации и с использованием ядерных реакций. Приведены новые данные по росту и легированию бездислокационных монокристаллов кремния и других полупроводниковых материалов и их физическим свойствам, в частности по влия-

нию микродефектов на эти свойства. Приведены новые сведения по процессам гомо- и гетероэпитаксии.

Многие иллюстрации в учебнике взяты из статей, опубликованных в ведущих отечественных и зарубежных журналах, что должно способствовать ознакомлению читателя с оригинальными исследованиями в области физики и материаловедения полупроводников.

Каждый раздел учебника сопровождаются контрольные вопросы и задачи. Число задач существенно расширено, их решение позволяет обеспечить более глубокий уровень усвоения материала учебника и представляет практический интерес для будущей работы выпускников. Учебник снабжен также справочным материалом, подробным рекомендательным библиографическим списком литературы.

Учебник предназначен для использования как при очном, так и при дистанционном (заочном) обучении.

Авторы отдают себе отчет в том, что не все важные проблемы материаловедения полупроводников и диэлектриков нашли должное отражение в учебнике. Отчасти это связано с бурным развитием материаловедения полупроводников и диэлектриков, быстрым накоплением новых теоретических и экспериментальных результатов, приводящих к возникновению новых фундаментальных и прикладных проблем; отчасти — с ограничением объема учебника.

Авторы будут благодарны читателям за критические замечания по содержанию учебника.

Авторы благодарны рецензентам рукописи учебника — сотрудникам кафедры «Материаловедения электронной техники» Московского государственного института электроники и математики (технического университета) и прежде всего проф. А. Н. Тихонову и проф. И. С. Смирнову, и сотрудникам кафедры технологии полупроводниковых материалов Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова и ее заведующему проф., д.т.н. Р. Х. Акчурину; акад. РАН Ю. А. Осипьяну.

Авторы с сердечной благодарностью отмечают содействие в подготовке рукописи учебника к переизданию недавно ушедшего из жизни И. Б. Поляка. Авторы благодарны Ю. В. Осипову за постоянную помощь на всех стадиях подготовки рукописи учебника и его издания.

Авторы глубоко признательны М. И. Вороновой за редактирование рукописи и А. А. Космыниной за подготовку рукописи к печати.

Авторы благодарны Г. Н. Тюриной, П. В. Ерохину, В. С. Ежлову, В. С. Горшунову за помощь при подготовке рукописи учебника к печати.

Авторы благодарят Г. М. Дашевского и В. П. Молокову за большую помощь, оказанную при работе над рукописью учебника, и выражают особую признательность Людмиле Ивановне Дашевской за помощь при подготовке учебника.

Авторы с благодарностью отмечают поддержку в переиздании учебника руководства Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета).

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение — это наука о природе свойств материалов, принципиальных путях управления ими и разработке материалов разного назначения с оптимальным сочетанием свойств.

Создание новых материалов определяет прогресс человеческой цивилизации на протяжении многих тысячелетий. Но только с развитием фундаментальных наук и экспериментальной техники материаловедение из искусства превратилось в науку, значение которой возрастает с огромной скоростью.

Наряду с многовековой задачей создания устройств на основе металлов, повышающих эффективность физического труда человека, с середины 40-х годов XX века особую значимость приобрела проблема создания устройств, повышающих прежде всего эффективность умственного труда. Ее решение стало возможным благодаря разработке и широкому внедрению нового класса материалов — полупроводников и диэлектриков. Именно с использованием этих материалов удалось добиться впечатляющего и непрерывно развивающегося прогресса в вычислительной технике и компьютеризации, технике связи, особенно дальней, способах хранения и передачи информации, совершенствовании информационных технологий, эффективности преобразования одних видов энергии в другие с высоким коэффициентом полезного действия, автоматизации производства, создании новых возобновляемых и экологически чистых источников энергии и электронизации бытовой техники.

Решение этих задач составляет главное содержание **электроники, микро- и нанoeлектроники** — областей техники, связанных с управлением быстро и сверхбыстро протекающими процессами путем заданного изменения поведения и перемещения носителей электрических зарядов в твердых телах, электрических и магнитных полей, оптических и звуковых волн.

До конца 40-х годов XX столетия эти функции выполняла **вакуумная электроника**, в которой носители заряда (электроны) создавались в вакуумных приборах за счет их эмиссии с поверхности тугоплавких металлических катодов, а их направленное перемещение к аноду обеспечивалось управляемым изменением приложенного электрического поля.

По мере развития вычислительной техники, радио- и телевизионных устройств, средств автоматики повышались требования к их быстродействию и долговечности, стремительно увеличивалось число приборов в электронных схемах. В этих условиях все сильнее проявлялись недостатки, присущие вакуумной электронике: низкое быстродействие (не более миллисекунд), низкий коэффициент полезного действия (2—5 %) и, как следствие, высокая энергоемкость и стоимость, большое тепловыделение, препятствующие миниатюризации устройств, а также ограниченный срок службы отдельных приборов (4000—5000 ч).

Таким образом, развитие техники стимулировало поиск новых путей управления движением и типом носителей заряда, поведением физических полей различного типа. Этот поиск привел в конце 40-х — начале 50-х годов XX века к созданию новых устройств — транзисторов, в которых, процессы переноса носителей заряда разных знаков протекают непосредственно в твердом теле. В результате был осуществлен переход от вакуумной к полупроводниковой **твердотельной электронике**, не только лишенной недостатков первой, но и обладающей рядом преимуществ.

Реализация этого перехода стала возможной благодаря достижениям в первой половине XX века в области фундаментальных наук, а также в результате создания технологий промышленного производства высокочистых и структурно-совершенных монокристаллов полупроводников и диэлектрических соединений.

Основное отличие полупроводников и диэлектриков от металлов связано с различием природы химической связи и электронной структуры этих материалов, с характером заполнения валентными электронами зон разрешенных энергий (рис. В-1), с наличием носителей заряда двух знаков и отличной от металлов температурной зависимостью электропроводности, с особенностями поведения в них структурных дефектов.

В металлах определяющим типом химической связи является металлическая связь: валентная зона во всем температурном интервале существования металла (от 0 К до температуры плавления) заполнена электронами лишь частично. Поэтому электропроводность в металлах реализуется за счет легкого перехода электронов на свободные энергетические уровни валентной зоны и перемещения по ним.

В полупроводниках и диэлектриках связи носят сложный, смешанный характер: в полупроводниках основной тип связи ковалентный, но весьма существен вклад ионной и металлической составляющих, а в части из них и ван-дер-ваальсовых связей. В диэлектриках основной тип связи — ионный, но важен также вклад ковалентной и отчасти металлической связей. Изменение доли разных типов связи резко изменяет свойства этих материалов.

В полупроводниках и диэлектриках валентная зона заполнена при 0 К полностью и отделена от следующей зоны разрешенных энергий (зоны проводимости) зоной запрещенных энергий (запрещенной зоной), ширина которой различна у различных полупроводников.

Для того, чтобы в полупроводнике стала возможной электропроводность, электро-

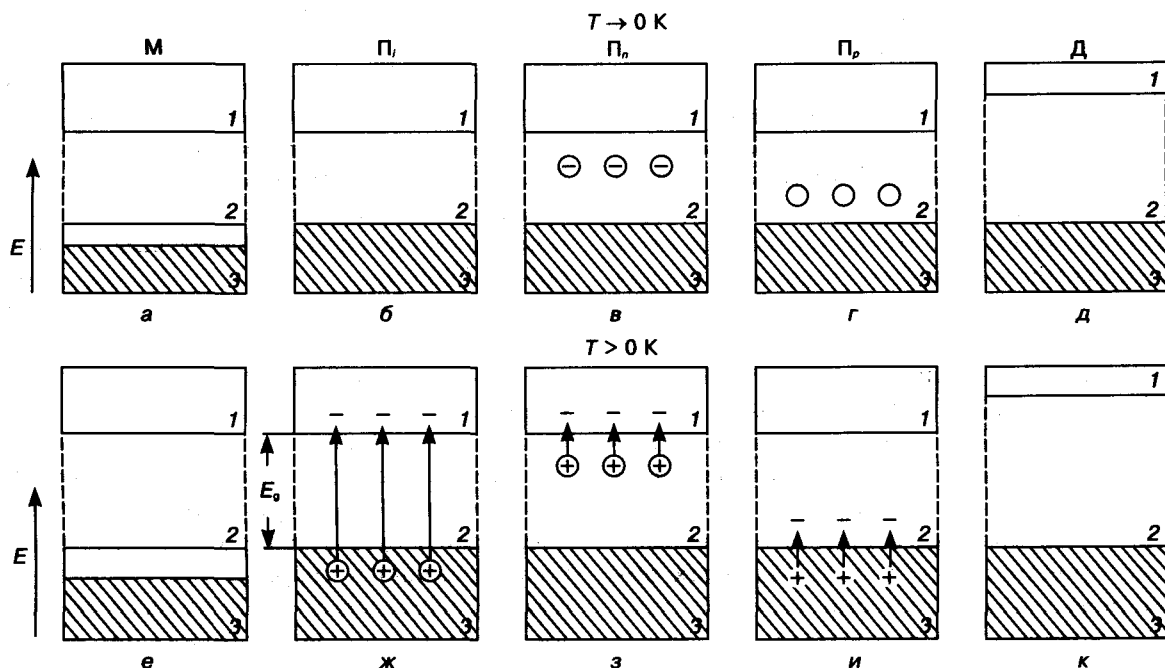


Рис. В-1. Схемы распределения электронов проводимости по энергиям при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ и $T > 0 \text{ К}$ в металлах М (а, е), нелегированных полупроводниках П_н (б, ж), полупроводниках, легированных донорной П_д (в, з) и акцепторной П_а (г, и) примесями, диэлектриках Д (д, к).
 В рамках — разрешенные уровни энергии (РУЭ); заштрихованные области — РУЭ, занятые электронами; незаштрихованные — РУЭ, не содержащие электронов; 1 — свободная зона (в случае полупроводников и диэлектриков зона проводимости); 2 — запрещенная зона; 3 — валентная зона; ⊖ — электроны; ⊕ — дырки; +, — — положительно и отрицательно заряженные ионы соответственно; E_0 — запрещенная зона; стрелки — перенос электронов.
 $T \rightarrow 0 \text{ К}$: в — уровни, внесенные в запрещенную зону донорной примесью, заняты ее валентными электронами; г — уровни, внесенные акцепторной примесью в запрещенную зону, не заняты валентными электронами.
 $T > 0 \text{ К}$: з — электроны донорных примесей забрасываются в зону проводимости; и — на уровни, созданные акцепторными примесями в запрещенной зоне, «забрасываются» электроны из валентной зоны, оставляя за собой дырки (носители положительных зарядов); к — очень небольшое количество электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости

ны из валентной зоны или с примесных донорных уровней в запрещенной зоне должны быть «заброшены» в зону проводимости, а также из валентной зоны — на созданные легированием акцепторные уровни в запрещенной зоне. В последнем случае в валентной зоне возникают и становятся носителями заряда положительно заряженные «дырки» (см. рис. В-1).

Таким образом, с появлением полупроводников возникли новые чрезвычайно интересные перспективы развития электроники — возможность целенаправленного изменения электропроводности путем изменения концентрации носителей заряда на несколько порядков по величине¹; создание устройств, в которых непосредственно в твердом теле соседствуют области с проводимостью разного типа, граница между которыми ($p-n$ -переход) может служить для выпрямления, усиления и регистрации электрических сигналов и выполнения других функций. $p-n$ -переход является основой большинства приборов твердотельной электроники.

Если к этому прибавить огромное по сравнению с вакуумными электронными устройствами быстродействие, исчисляемое наносекундами (10^{-9} и 10^{-12} с соответственно), практически неограниченный срок службы, высокий КПД и возможность все большей миниатюризации устройств, то становится понятным несравнимое преимущество твердотельной электроники перед вакуумной.

Первым полупроводниковым материалом, использованным в микроэлектронике, был германий. На его основе в 1948—1949 гг. в США был создан первый полупроводниковый транзистор. Однако малая концентрация и рассеянный характер нахождения германия в земной коре ($\sim 7 \cdot 10^{-4} \%$), а также ряд других факторов не способствуют его широкому использованию в электронике.

В настоящее время и в обозримом будущем наиболее важным, выпускаемым промышленностью в больших количествах и чрез-

вычайно широко используемым в разных областях электроники материалом является кремний (в земной коре $\sim 30 \%$). Мировое производство полупроводникового поликристаллического кремния растет из года в год и составляет сейчас более 15 тыс. т в год, а монокристаллического кремния, главным потребителем ($\sim 80 \%$) которого является важнейшая область электроники — микроэлектроника, — порядка 10 тыс. т в год. С микроэлектроникой и ее развитием связаны успехи компьютеризации, информатики, телевидения, средств связи (в том числе дальней), бытовой и специальной аппаратуры и др.

Огромное значение имело создание полупроводниковых и диэлектрических соединений. Число этих соединений все более сложного состава и их твердых растворов непрерывно растет и уже составляет несколько сотен. Стало реальным получать материалы с любой шириной запрещенной зоны в очень широком диапазоне значений, а также прямозонные полупроводники.

Со временем стало ясно, что у электроники есть гораздо более широкие возможности. Твердотельная электроника позволяет генерировать и поглощать электромагнитные колебания широкого диапазона длин волн, преобразовывать одни виды энергии в другие с помощью устройств опто- и акустоэлектроники, квантовых генераторов, фотопреобразователей, термоэлектрических преобразователей, различного рода датчиков, устройств магнитоэлектроники и др.

Впечатляет роль приборов твердотельной электроники в энергетике: в передаче электроэнергии на большие расстояния с помощью полупроводниковых преобразователей. Возникло новое направление — силовая электроника. По прогнозам, силовая электроника позволит сэкономить не менее 10 % производимой в мире электроэнергии.

Отдельную ветвь силовой электроники составляет солнечная энергетика (солнечные батареи). Это один из важных источников по-

¹ В металлах и металлических сплавах носителями заряда являются преимущественно электроны, концентрация которых слабо зависит от типа металла, легирования, температуры. Эта концентрация равна произведению числа атомов в 1 см^3 N (ат./см³) на среднюю валентность одного атома, и ее значение колеблется в пределах 10^{22} — 10^{23} эл./см³.

лучения экологически чистых, возобновляемых и автономных источников энергии.

Усилиями материаловедов многих технически развитых стран, в том числе Советского Союза и России, было установлено, что решение этих задач возможно только путем «конструирования» новых материалов, обладающих полупроводниковыми и диэлектрическими свойствами. Были установлены закономерности их образования. На этой основе были созданы многочисленные двухкомпонентные, а затем и более сложные соединения, твердые растворы на основе элементарных веществ и соединений. Причем абсолютное большинство используемых в современной электронике материалов представляет собой твердые растворы. В настоящее время в электронике применяют сотни полупроводниковых и диэлектрических соединений и твердых растворов на их основе.

Свойства абсолютного большинства полупроводников могут проявляться только в том случае, если содержание случайных примесей, влияющих на электропроводность, в них очень мало — не превышает 10^{10} — 10^{13} ат./см³, т. е. 10^{-7} — 10^{-3} % (ат.), — а структурное совершенство кристаллов весьма высоко.

Требования к чистоте исходных полупроводниковых материалов можно сравнить с требованиями к белизне исходного полотна в текстильной промышленности. Так, наиболее важное условие достижения чистоты цвета тканей — предварительное тщательное отбеливание сотканного полотна. Подобно этому обязательным условием получения полупроводниковых материалов, легированных малыми концентрациями нужных примесей, является предварительная очистка этих материалов от случайных, так называемых фоновых, примесей, ухудшающих свойства материала.

Именно в силу непонимания роли случайных примесей и отсутствия способов глубокой очистки от них формирование и развитие полупроводниковой электроники стало возможным только с конца 40-х — начала 50-х годов XX века, хотя первые упоминания о полупроводниках относятся к 1833 г., когда М. Фарадей, исследуя сернистое серебро (Ag_2S), впервые обнаружил уменьшение электросопротивления с повышением температуры, тогда как в металлах электросопротивление при

этом увеличивается. Но этот эффект наблюдался не на всех образцах Ag_2S . Причина такого различия, связанная с низкой чистотой рядового Ag_2S , оставалась неясной. Много позднее было установлено, что Фарадеем эффект наблюдался только на случайных высокочистых от примесей образцах Ag_2S . В 1922 г. инженер О. В. Лосев в Нижегородской радиотехнической лаборатории впервые осуществил генерацию и усиление электрических сигналов с помощью отдельных кремниевых детекторов. Однако в то время и эти эффекты не удалось объяснить и широко использовать по той же причине.

Перенос носителей заряда в полупроводниковых устройствах чаще всего осуществляется в очень тонких поверхностных (микрометры и даже доли микрометров) слоях материала. Основная толщина кристаллических пластин фактически играет роль подложки для этих тонких поверхностных слоев. Это обстоятельство, а также разработка методов, позволяющих получать такие слои, вводить легирующие примеси в локальные приповерхностные слои толщиной в несколько микрометров и даже меньше, создали возможность перехода к более тонким монокристаллическим слоям полупроводников все более сложного состава и размещения на отдельном кристаллике (подложке) полупроводника или диэлектрика не одного «прибора» (дискретная электроника), как это было в первые годы становления полупроводникового производства, а целой микросхемы, называемой **интегральной** и содержащей многие тысячи приборов. Возникла **эпитаксиальная технология**, без которой немыслима современная микроэлектроника.

Технология получения таких схем основана на создании большого числа чередующихся полупроводниковых, диэлектрических (изоляционных) и металлических (токоведущих и контактных) слоев (пленок), каждый из которых выполняет свои функции. Тем самым совершился переход от твердотельной дискретной электроники к интегральной полупроводниковой микроэлектронике. Начался и продолжается интенсивный и непрерывный поиск путей дальнейшей миниатюризации отдельных приборов

и устройств, уже появились многослойные «многоэтажные» устройства.

По мере совершенствования эпитаксиальной технологии получения интегральных схем в них непрерывно повышаются **степень интеграции** (число приборов в одном кристалле) и **плотность упаковки** (число приборов на 1 см^2 , а в будущем на 1 см^3). Соответственно совершается переход: «интегральные схемы (ИС)—большие интегральные схемы (БИС)—сверхбольшие интегральные схемы (СБИС)—ультрабольшие (или супербольшие) интегральные схемы (УБИС)». Линейные размеры одного элемента в таких схемах уже сейчас примерно в 200 раз меньше толщины человеческого волоса, а степень интеграции $\sim 10^4$ — 10^6 . Реальностью стало создание супермикросхем, в которых размер отдельных элементов и расстояние между ними составят десятки нанометров, а степень интеграции достигнет величины $\sim 10^{11}$, что составляет примерно 10^{15} — 10^{16} бит¹ информации. На рис. В-2 приведен ориентировочный прогноз развития миниатюризации элементов электронной техники.

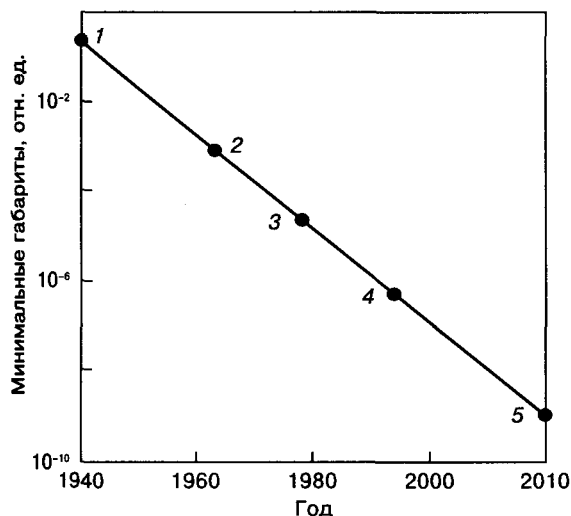


Рис. В-2. Темпы уменьшения минимальных габаритов элементов электронных схем (ЭЭС), в частности интегральных логических схем, по мере совершенствования технологии получения интегральных схем (ИС):

1 — вакуумная электроника; 2 — твердотельная электроника; 3 — микроэлектроника (БИС); 4 — СБИС и микропроцессоры; 5 — нанoeлектроника

¹ Термином «бит» обозначают единицу измерения количества информации — двоичную цифру, которая может принимать значение либо 0 (нуль), либо 1 (единица).

² По существу транзистор — это переключатель и усилитель сигналов. Назначение биполярного транзистора — обработка данных о сигналах.

Миниатюризация и строгое лимитирование устройств по размерам, массе, потребляемой энергии особенно важны для космических спутников и станций, средств вычислительной техники, а также средств телевизионной и иной связи.

Дальнейшая миниатюризация отдельных элементов схем является сегодня едва ли не самой важной задачей микроэлектроники и электроники вообще. Решение этой задачи связано с развитием таких методов, как молекулярно-лучевая эпитаксия (см. гл. 22), ионное внедрение — имплантация (см. гл. 17), с развитием нанотехнологии. Весьма перспективным, видимо, является способ получения наноразмерных молекул — гибрида из неорганических (в первую очередь кремния) и органических веществ.

Очень важной при таких размерах элементов становится проблема **металлизации** (создания проводящих контактов между активными элементами).

Решение материаловедческих и технологических задач, связанных с миниатюризацией, составляет суть создания нанотехнологий.

Можно утверждать, что самые крупные технические изменения в XXI веке будут связаны с применением нанотехнологий.

Внедрение нанотехнологии в электронную технику сулит фантастические перспективы. Реальностью может стать компактный автоматический переводчик с любого языка мира, индивидуальная телефонная связь для всего человечества с помощью устройств размером с наручные часы и многое другое.

Одним из важнейших условий реализации такой степени миниатюризации схем является изыскание новых физических эффектов для целей литографии и путей практического их использования.

В качестве примера, иллюстрирующего сложность структуры элементов (компонентов) современных ИС, на рис. В-3 приведена схема одного из наиболее важных и распространенных приборов интегральных схем — биполярного транзистора², количество которых в современных схемах исчисляется десятками

тысяч. Размер каждого прибора уже сейчас близок к 0,2 мкм, а по прогнозам к 2015—2020 годам он должен уменьшиться на порядок и более.

Прибор представляет собой композицию, состоящую из нескольких слоев, созданных в одном кристалле, с разным типом проводимости и разной концентрацией носителей заряда (например, $n-p-n$ или $p-n-p$ транзистор).

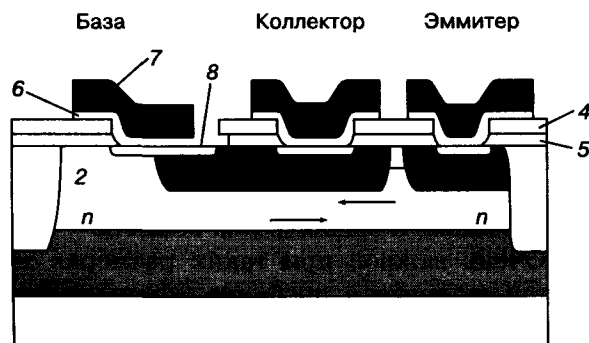


Рис. В-3. Схема биполярного транзистора, состоящего из нескольких слоев разных материалов: 1 — нелегированный Si; 2 — Si n -типа; 3 — Si p -типа; 4 — SiO_2 ; 5 — Si_3N_4 ; 6 — Cr; 7 — Al; 8 — CoSi_2

Помимо этих трех областей транзистор содержит изоляционные (диэлектрические) слои (SiO_2 и Si_3N_4), материалы металлизации (токоведущие дорожки), состоящие из нескольких проводящих металлов (Au, Al, Cu) и их соединений с кремнием (силициды переходных металлов, например CoSi_2) и др.

Важной особенностью создания подобных схем и большинства других электронных устройств (в отличие от конструкционных) является то, что в твердотельной электронике получение многослойных материалов и самого устройства осуществляется в едином технологическом цикле. Помимо чисто технологических трудностей, это приводит к тому, что материалы, как правило, находятся в неравновесном фазовом и структурном состоянии, упруго напряжены, содержат структурные дефекты и т. п. (см. гл. 13).

В современных многослойных материалах в непосредственном контакте находятся тонкие и сверхтонкие (от нескольких микрометров до нескольких атомных слоев), различные по химической природе неорга-

нические материалы, обладающие разными атомными структурами и свойствами. Такие системы с резким градиентом состава по толщине являются в общем случае неравновесными (см. гл. 18).

Переход этих систем в процессе нагрева, облучения, эксплуатации в равновесное или близкое к равновесному состояние часто сопровождается ухудшением (*деградацией*) свойств полупроводниковых устройств и поэтому недопустим. Вследствие этого резко возрастают требования к «совместимости» материалов разных слоев ИС.

Все это очень усложняет материаловедческий анализ изменения свойств каждого из материалов прибора и самого прибора в целом. Необходимо учитывать, во-первых, что любое внешнее воздействие по-разному меняет свойства каждого из материалов и, во-вторых, изменение в одном из материалов неизбежно влияет и на свойства примыкающих материалов, что приводит к усилению неравновесности состояния всего устройства.

Бурное развитие твердотельной электроники обязано помимо полупроводников еще одному, важнейшему классу материалов — активным диэлектрикам. Это очень большая группа ионных и молекулярных, в основном кислородсодержащих, соединений сложного состава и структуры. Элементарных активных диэлектриков практически не существует.

В отличие от пассивных диэлектриков, которые благодаря очень высокому удельному электросопротивлению (10^{11} — 10^{12} Ом·см) давно используются в качестве изоляторов, в том числе в ИС, активные диэлектрики, обладая таким же электросопротивлением, способны резко изменять свои разнообразные физические свойства под влиянием внешних воздействий (электрических, магнитных и тепловых полей, механических напряжений, оптического излучения). Эти воздействия и вызываемое ими изменение свойств сопровождаются разнообразными физическими эффектами (например, управление лазерным излучением). Использование этих эффектов предоставляет новые уникальные функциональные возможности превращения одних видов энергии в другие, создания новых по принципу работы ис-

точников передачи и хранения информации и изменения характера самой информации.

Энергетическая структура диэлектриков сходна со структурой полупроводников. Но валентные электроны в диэлектрике сконцентрированы не на химических связях, а в основном вблизи отдельных ионов или молекул. Химические связи в диэлектриках имеют поэтому преимущественно ионный характер. Ширина запрещенной зоны $E_g > 5$ эВ (граница здесь не резкая). Вытекающее отсюда явление поляризации (см. гл. 3), а не управление концентрацией и типом носителей заряда, как в полупроводниках, лежит в основе многообразных функциональных возможностей приборов на основе диэлектриков. Это наглядно видно на примере сегнетоэлектриков (см. гл. 6), изучению которых были посвящены работы Б. М. Вула, П. П. Кобеко и И. В. Курчатова.

Круг функций, которые выполняют полупроводниковые и диэлектрические устройства, и круг соответствующих материалов постоянно расширяются. Потребность в новых полупроводниковых и диэлектрических материалах, в том числе сложных составов, возникает непрерывно. Появляются все новые материалы, различающиеся структурным состоянием: наряду с монокристаллами разной степени совершенства стали применяться поликристаллические, а затем и аморфные материалы. Вызванный вначале чисто экономическими соображениями (дешевизной) интерес к аморфным полупроводникам усиливается благодаря ряду их других достоинств.

Как было отмечено выше, поликристаллическое и аморфное состояния являются неравновесными (метастабильными). Под влиянием температуры и некоторых других воздействий материал из одного неравновесного состояния может переходить в другое неравновесное или равновесное состояние, сохраняя состав, но изменяя при этом свои свойства.

Виды неравновесных состояний очень многообразны. Многие из них весьма устойчивы и обладают ценными эксплуатационными свойствами. Получение материала в таком неравновесном состоянии и сохранение его стабильности является еще одной важной материаловедческой и технологической задачей.

Наиболее часто встречающимися и широко используемыми на практике неравновесными состояниями являются поликристаллическое, аморфное и стеклообразное состояния, пересыщенные твердые растворы на разных стадиях распада, неравновесные в определенных условиях полиморфные модификации, их многообразные структурные несовершенства, упругонапряженное состояние и др.

Особо следует выделить твердые растворы. Практически все используемые полупроводниковые материалы представляют собой твердые растворы фоновых и легирующих примесей на основе элементарных полупроводников или соединений. В наиболее важном случае неизоэлектронных примесей это растворы очень малой концентрации: 10^{-3} — 10^{-6} % (ат.), и даже при таких малых концентрациях примесей эти растворы часто оказываются пересыщенными при пониженных температурах. Вследствие малой концентрации примесей распад таких растворов, как правило, не доходит до конца, а ограничивается предраспадными стадиями образования обогащенных примесями областей в решетке растворителя. Состав и структура этих областей, насчитывающих от единиц до сотен атомов, условия и скорость их образования по-разному влияют на свойства. Изучение этих явлений, как и особенностей распада твердых растворов сверхмалой концентрации, составляет одно из очень важных и экспериментально сложных направлений материаловедения вообще и полупроводников в частности.

Для устройств электронной техники, представляющих собой многоплочные композиции, характерно еще одно, упомянутое выше важное обстоятельство, которое необходимо учитывать: изменение состояния в одном из слоев обязательно сказывается на состоянии других сопряженных слоев и их свойствах, а также свойствах композиций в целом. Поэтому при использовании данного материала в компонентах электронной техники недостаточно знать его свойства в изолированном виде. Необходимо понимание того, как и в силу каких причин свойства данного материала будут изменяться при его вхождении в качестве одной из составляющих в сложную ком-

позицию, подвергающуюся различным воздействиям при ее получении и эксплуатации.

Настоящий курс назван «Материаловедение полупроводников и диэлектриков», но в нем рассматриваются и некоторые вопросы из области металловедения. В учебнике изложены наиболее важные общие закономерности, понимание которых должно послужить базой для дальнейшего, в том числе самостоятельного, изучения конкретных особенностей разных материалов и творческой разработки новых технологических процессов их получения и оптимизации свойств.

К актуальным проблемам, помимо рассмотренных выше чисто научно-технических, относятся и экономические аспекты полупроводникового производства. Хотя объем производства (тоннаж) полупроводниковых материалов примерно на пять—десять порядков меньше объема производства металлов и сплавов на их основе, в стоимостном выражении это различие намного (примерно на порядок) меньше.

Высокая стоимость полупроводниковых материалов обусловлена тем, что технология их производства очень сложна. В то же время большая часть материалов (до 60—70 %) теряется в процессе резки слитка на пластины, шлифовки пластин и т. д. Поэтому разработка путей увеличения выхода годного материала также является важной экономической, материаловедческой и технологической задачей.

Очень высокая стоимость полупроводниковых материалов делает очень существенным выполнение ряда условий, имеющих большое технико-экономическое значение.

Важнейшие из них:

1. Резкое повышение чистоты материалов на всех стадиях передела и равномерности распределения в монокристаллах собственных точечных дефектов (СТД) — вакансий и межузельных атомов, легирующих и фоновых (непреднамеренно присутствующих) примесей, попадающих из тиглей и аппаратуры, из газовой среды и т. п. Они резко снижают качество приборов, вызывают шумы (особенно при уменьшении размеров элементов микросхем).

2. Уменьшение в монокристаллах полупроводников плотности дислокаций, вплоть до

получения бездислокационных кристаллов. Эта задача уже решена для кремния и труднее решается для других полупроводников, особенно соединений.

3. При разрезании слитков на пластины — повышение плоскостности и уменьшение шероховатости пластин, обуславливающей необходимость шлифовки и соответственно потери полупроводникового материала.

Важнейшим направлением борьбы с этими потерями стало использование эпитаксиальных (кристаллографически ориентированных) слоев, наносимых на кремниевую пластину, как на подложку. В эпитаксиальных слоях и создаются, как правило, приборы и ИС. Варьируя состав, число и толщину слоев, получают ИС разного назначения. Эпитаксиальная технология является сейчас одной из основных в микроэлектронике и не только.

Рассмотренная во введении многофакторная зависимость природы и свойств реальных материалов требует от специалиста широты научного кругозора, понимания причин этой многофакторности и умения выделить те факторы, которые в данных конкретных условиях играют определяющую роль.

Таким образом, природа свойств материалов и пути управления ими обусловлены характером химических связей, химическим составом и фазовым состоянием, атомным и электронным строением, механизмом фазовых превращений, структурными несовершенствами, их типом и поведением, кинетикой этих процессов, присутствием этих характеристик в термодинамически равновесном и неравновесном состояниях.

Все сказанное выше позволяет дать следующее определение: **материаловедение полупроводников и диэлектриков** — это раздел общего материаловедения о природе свойств и закономерностях образования полупроводниковых и диэлектрических фаз, их атомной и электронной структуре, типе и поведении носителей заряда, о роли сложного характера химических связей и влияния на свойства доли разных типов химической связи; о закономерностях образования и свойствах тонких слоев и многослойных композиций, влиянии на свойства массивных и пле-

ночных материалов структурных несовершенств, легирующих и фоновых примесей в равновесных и неравновесных условиях, о закономерностях взаимопреобразования разных видов энергии в полупроводниковых и диэлектрических веществах.

Причем необходимо учитывать, что по мере развития науки и экспериментальных методов прямого и косвенного анализа круг перечисленных факторов может быть расширен.

Примером этого может служить следующее. В последние годы установлено, что в случае, когда размеры элементов схем составляют несколько нанометров (10^{-9} м), многие их свойства резко изменяются и по-разному для разных материалов. Получение таких размеров может быть достигнуто разными путями, но стабильные технологии, как и методы изучения природы особых свойств наночастиц, пока не разработаны. Для этого потребуется несколько лет. Возникает новая область **нанотехнология и материаловедение наноматериалов**.

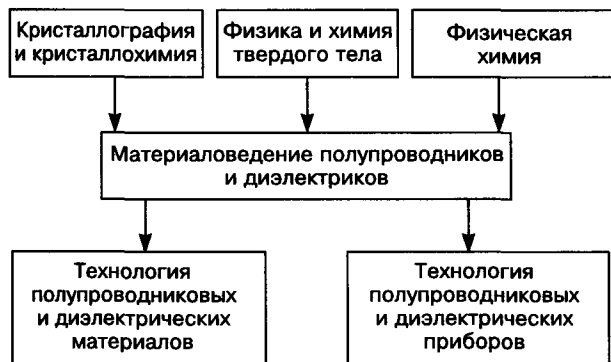


Рис. В-4. Место материаловедения полупроводников и диэлектриков в системе естественно-научных и прикладных научных дисциплин

В таком случае к числу рассмотренных выше факторов следует добавить состояние материала (моно-, поли- нано- и микрокристаллы, стеклообразное и аморфное состояние).

Материаловедение полупроводников и диэлектриков входит в состав базовых дисциплин, обеспечивающих фундаментальную подготовку инженеров электронной техники (рис. В-4). Науки, на которые опирается материаловедение и которые важны для усвоения настоящего курса, приведены в верхнем ряду. В

свою очередь, курс «Материаловедение полупроводников и диэлектриков» является основой для технологических дисциплин и его знание необходимо для освоения курсов «Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов» и «Технология полупроводниковых и диэлектрических приборов» (см. рис. В-4).

Одной из первых и наиболее сформировавшихся материаловедческих дисциплин было металловедение. Как научная дисциплина оно возникло в XIX веке. Важнейшую роль в этом сыграли выдающиеся русские инженеры П. П. Аносов (1799—1851 гг.) и Д. К. Чернов (1839—1921 гг.). Заслуги Д. К. Чернова признаны во всем мире. Французская Академия наук избрала его своим почетным членом, назвав «отцом металлографии».

Материаловедение полупроводников начало формироваться в 30—40-е годы XX века. Основоположителем его является академик А. Ф. Иоффе (1880—1960 гг.). Важнейшие пионерские работы в области материаловедения полупроводников и диэлектриков и их авторы приведены в таблице.

Значительный вклад в развитие материаловедения полупроводников и диэлектриков внесли отечественные ученые, в том числе принимавшие участие в его становлении: Н. Х. Абрикосов, Н. П. Богородицкий, Б. И. Болтакс, В. Л. Бонч-Бруевич, В. С. Вавилов, Б. М. Вул, Н. А. Горюнова, Я. И. Герасимов, В. М. Глазов, В. П. Жузе, В. Л. Инденбом, С. Г. Калашников, Б. Т. Коломиец, В. Б. Лазарев, Б. И. Левин, Н. П. Лужная, А. Ю. Малинин, М. С. Миргаловская, Д. Н. Наследов, А. В. Новоселова, В. В. Пасынков, Д. А. Петров, С. И. Радауцан, А. В. Ржанов, А. Р. Регель, И. С. Рез, Н. П. Сажин, Б. А. Сахаров, Р. И. Скани, Г. А. Смоленский, Л. С. Стильбанс, В. М. Тучкевич, Г. Г. Уразов и другие.

В настоящее время в нашей стране работают несколько крупных научных школ в области материаловедения полупроводников и диэлектриков.

Объем учебника не позволяет подробно остановиться на истории развития материаловедения полупроводников и диэлектриков, поэтому ограничимся лишь хронологией важнейших этапов развития (см. таблицу).

Некоторые важнейшие пионерские работы в области материаловедения полупроводников и диэлектриков

Содержание работы	Год, страна	Автор(ы)
Обнаружение отрицательного температурного коэффициента электросопротивления у сернистого серебра	1833, Англия	М. Фарадей
Обнаружение явления поляризации и диэлектрического состояния	1850—1860, Англия	М. Фарадей
Открытие Периодического закона	1869, Россия	Д. И. Менделеев
Изобретение гидролокатора	1916, Франция	П. Ланжевен
Применение диэлектрических преобразователей в радиоэлектронике. Изобретение пьезоэлектрического кварцевого резонатора	1920, Англия	У. Кэди
Осуществление генерации и усиления электрических сигналов с помощью полупроводников	1922, СССР	О. В. Лосев
Установление определяющей роли ближнего порядка в формировании физических свойств полупроводников	30—50-е годы XX века, СССР	А. Ф. Иоффе
Исследование свойств сегнетоэлектриков	1928—1932, СССР	П. П. Кобеко, Г. А. Смоленский, И. В. Курчатов
Открытие сегнетоэлектрических свойств титаната бария	1944, СССР	Б. М. Вул
Создание первого транзистора и разработка теории электронно-дырочного перехода	1948—1949, США	Д. Бардин, У. Шокли, У. Браттейн
Получение первого монокристалла германия полупроводниковой чистоты	1950, США	Тилл, Литтл
Первые исследования поведения электрически активных добавок в германии и кремнии	50-е годы XX века, СССР, США	Коллективы исследователей
Открытие полупроводниковых свойств соединений типа $A^{III}B^V$	1950—1952, СССР, ФРГ	Н. А. Горюнова, Х. Велькер
Разработка основ зонной очистки полупроводников	50-е годы XX века, США	В. Пфанн
Разработка методов выращивания бездислокационных монокристаллов кремния	1958, США 1959, СССР	В. Дэш Институт металлургии им. Байкова АН СССР (коллектив исследователей)
Создание квантового генератора на арсениде галлия	60-е годы XX века, СССР, США	Н. Г. Басов, Б. М. Вул, Д. Н. Наследов, Ч. Таунс, С. М. Рывкин с сотрудниками
Первые исследования по получению и изучению свойств пленок полупроводниковых материалов	50-е годы XX века, СССР, США	Коллективы исследователей
Разработка теории и создание гетероструктур на основе соединений типа $A^{III}B^V$	60-е годы XX века, СССР	Ж. И. Алферов
Создание сверхбольших интегральных схем (СБИС)	70-е годы XX века, США, СССР	Коллективы исследователей
Разработка технологии аморфного кремния	1975, Англия	Спир, Ле Комбэр
Разработка основ молекулярно-лучевой эпитаксии	60—70-е годы XX века, США, СССР	Коллективы исследователей
Разработка методов получения пористого кремния	80—90-е годы XX века, США	Т. Канхам
Открытие роли квантово-размерных эффектов в полупроводниковых структурах	80—90-е годы XX века, США, Россия	Коллективы исследователей
Открытие и разработка методов получения фуллеренов и фуллеритов	80—90-е годы XX века, США, СССР	Коллективы исследователей

Раздел первый

Основные представления о химических связях, строении атомов и свойствах элементарных полупроводников, диэлектриков и металлов

Глава 1

**Химические связи, строение атомов
и Периодический закон Д. И. Менделеева**

Химические связи, возникающие как результат взаимодействия атомных (ионных) орбиталей и электронов, определяют атомное строение (атомную структуру) и большинство физических свойств конденсированных (твердых и жидких) тел. Вид химической связи зависит от электронного строения взаимодействующих атомов и внешних условий, основными параметрами которых являются температура и давление.

Глава 2

**Основные свойства полупроводников,
диэлектриков и металлов**

Глава 3

**Структура и свойства веществ
с разными типами химических связей**

Глава 1

ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ, СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

§ 1. Химическая связь

В природе известны три вида силовых полей, способных воздействовать на материальные частицы: электрические, магнитные и гравитационные. Последние два вида очень слабы и не могут быть ответственны за экспериментально установленную высокую прочность межатомных связей. Поэтому в общем виде связь между атомами может быть обусловлена только силами электрического взаимодействия между положительными и отрицательными зарядами, которое и приводит к уменьшению энергии электронов, участвующих в связи (валентных электронов), и потенциальной энергии всего ансамбля атомов твердого тела.

Конкретный механизм электрического взаимодействия зависит от электронной структуры атомов данного твердого тела, т. е. от их положения в Таблице Менделеева. Различают следующие виды электрического взаимодействия и соответственно типы химической связи.

Кулоновское взаимодействие. Оно может носить характер:

- статического взаимодействия между ионами разного знака или между смещенными центрами тяжести зарядов разного знака в пределах одного атома либо молекулы (статическая поляризация) — это случай *ионной (гетерополярной) связи*;

- динамического взаимодействия межатомных (межмолекулярных) зарядов разного знака, вызванных явлением динамической поляризации (см. гл. 3) — случай *ван-дер-ваальсовой связи*.

Взаимодействие движущихся валентных электронов с ядрами. Этот вид взаимодействия также носит двоякий характер.

В первом случае при сближении атомов перекрываются орбитали пары валентных

электронов с противоположными спинами, каждый из которых до сближения принадлежал одному из соседних атомов. Такие пары обезличены: они непрерывно движутся, переходя от одного соседнего атома к другому. Но переход совершается только по «мостикам», соединяющим ближайшие атомы (в алмазоподобных кристаллах по направлениям $\langle 111 \rangle$). На каждый момент времени каждый атом окружен статистически разным числом валентных электронов с противоположными спинами. Электронная плотность, таким образом, сосредоточена на этих направлениях. Следовательно, валентные электроны являются локализованными — это механизм *ковалентной (гомополярной) связи*.

Во втором случае имеет место взаимодействие делокализованных (коллективизированных) валентных электронов всего атомного ансамбля кристаллической решетки с ее ионным остовом. Один из возможных механизмов делокализации — множественное перекрытие валентных орбиталей. Этот механизм соответствует *металлической связи*.

Удаленные друг от друга атомы (газовое состояние) не испытывают сил взаимовлияния. По мере их сближения до расстояний порядка нанометров начинают проявляться силы электрического взаимодействия: вначале между удаленными от ядра валентными электронами и чужими ядрами, а затем между все более глубинными электронами, а также между ядрами сближающихся атомов.

Разноименные заряды (электронов и ядер) вызывают силы притяжения, одноименные — силы отталкивания. Вначале превалируют силы притяжения, а по мере дальнейшего сближения возрастает роль сил отталкивания (рис. 1.1).

Конкретное значение этих сил и результирующий эффект зависят от природы сближающихся атомов и типа возникающей меж-

ду ними химической связи. В самом общем виде, в «парном приближении», обобщенное выражение для потенциальной энергии системы U_n в функции расстояния между атомами r состоит из суммы двух членов:

$$U_n = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}, \quad (1.1)$$

где α и β — константы, характеризующие силы притяжения между разноименно заряженными и силы отталкивания между одноименно заряженными частицами соответственно; n , m — константы для каждого типа связи.

Минимуму потенциальной энергии $U_{n_{\min}}$ соответствует равновесное расстояние r_0 между ближайшими атомами (ионами) в кристал-

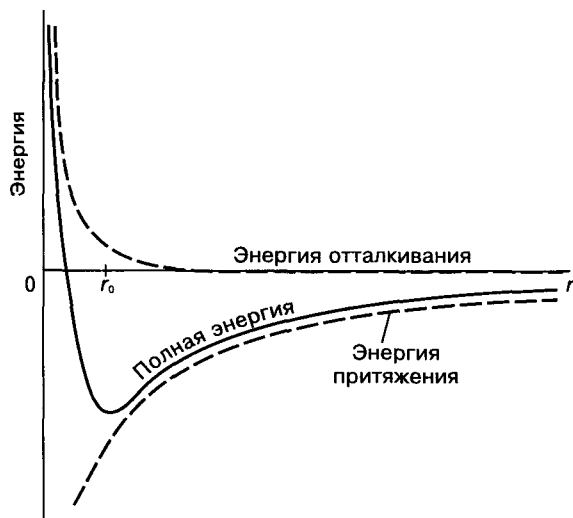


Рис. 1.1. Зависимость сил электрического притяжения и отталкивания между двумя атомами от расстояния между ними r . r_0 — равновесное межатомное расстояние, отвечающее минимуму энергии. Пунктир: нижняя кривая — силы притяжения электронов и ядер, верхняя кривая — силы отталкивания одноименными зарядами. Сплошная кривая — результирующая энергия

лической решетке. Это расстояние, при котором силы притяжения и силы отталкивания уравниваются, а система обладает минимальной потенциальной энергией.

Интенсивность увеличения потенциальной энергии при удалении фактического расстояния r от r_0 характеризуется параметром m . Для сильных связей, к которым относятся ковалентная, ионная и металлическая, m колеблется в пределах $m = 2+3$; для слабых (ван-дер-ваальсовых) связей — $m = 6+9$. Соответственно $U_{n_{\min}}$ колеблется от 7,0—8,0 до 0,01 эВ.

Общей характеристикой типа связи является **электронная плотность** δ (размерность δ — эл./нм³), описывающая характер распределения валентных электронов в пространстве кристаллической решетки, — вероятность пребывания электронов в данной точке этого пространства. Она пропорциональна квадрату волновой функции ψ^2 . Поэтому электронную плотность часто называют **плотностью вероятности**.

Качественное различие характера электронной плотности для разных типов связи показано на рис. 1.2. Необходимо отметить, что только для ковалентных связей она анизотропна.

Веществ с одним типом химической связи практически нет. У химических элементов, а тем более соединений, имеет место наложение нескольких типов связи, что изменяет характер электронной плотности. В одних случаях это изменение носит микроскопически однородный характер, т. е. вероятность пребывания валентных электронов в разных микрообъемах решетки является усредненной величиной, промежуточной между вероятностями, характерными для отдельных типов связи. Следовательно, электронная плотность статистически одинакова в разных микрообъемах. В этом случае связи называют **гомодесмическими**.

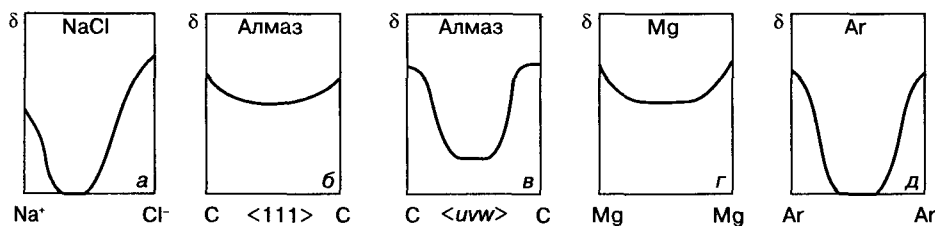


Рис. 1.2. Схема распределения электронной плотности δ между соседними атомами для различных типов химической связи: а — ионная; б, в — ковалентная; г — металлическая; д — ван-дер-ваальсова

В других случаях внутри одних микрообъемов (в плоскостях, направлениях) реализуется один тип связи, а между собой эти микрообъемы соединены связями другого типа. Тогда характер распределения электронной плотности в пределах указанных направлений и в направлениях между ними будет различным. Например, у графита в плоскостях базиса атомы соединены ковалентными связями, на которые каждый атом отдает три электрона из четырех, а плоскости базиса между собой — металлическими или, по мнению некоторых авторов, ван-дер-ваальсовыми. Аналогичная по смыслу картина наблюдается у элементов VB—VIIВ подгрупп, в органических и молекулярных соединениях и др. (см. гл. 4). В этих случаях связи называют **гетеродесмическими**. Из этого следуют две важные закономерности: решетки веществ с гетеродесмической связью обладают только низкой или средней симметрией, а свойства таких веществ анизотропны.

Отметим, что из четырех возможных типов связи: ван-дер-ваальсова, ковалентная, металлическая и ионная, в элементарных веществах возможны только первые три, в соединениях — все четыре.

§ 2. Электронное строение атомов

Как уже было отмечено, типы химической связи, определяющие структуру и свойства веществ, весьма разнообразны. Причина этого — отличия в электронном строении атомов разных веществ, характере распределения электронов по энергиям и движения их в кристаллической решетке (под влиянием взаимодействия с ядрами). Закономерности электронного строения атомов различных веществ лежат в основе Периодической системы Д. И. Менделеева.

Глубокое понимание электронного строения атомов и поведения электронов дает квантовая механика (уравнение Шредингера, 1926 г.), которая базируется на волновых функциях электронов $|\psi|$. Квадрат этих функций представляет вероятность нахождения валентного электрона в момент времени t в некоторой точке пространства решетки с координатами

$\psi(x, y, z, t)$, т. е. характеризует электронную плотность.

Если известна волновая функция ψ в начальный момент времени, то, решая уравнение Шредингера, можно найти значение ψ в любой последующий момент времени t . Для частицы массы m , движущейся под действием силы, порожденной потенциалом $V(x, y, z, t)$, **уравнение Шредингера** имеет вид

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + V(x, y, z, t)\psi, \quad (1.2)$$

где $\hbar = h/(2\pi)$; h — постоянная Планка;

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — так называемый оператор Лапласа; x, y, z — координаты.

Это уравнение называют **временным уравнением Шредингера**.

Пусть E — полная энергия квантовой системы, $\psi(x, y, z)$ удовлетворяет стационарному (т. е. не зависящему от времени) уравнению Шредингера. Тогда в уравнении

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(x, y, z) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(x, y, z) — кинетическая энергия, а $V(x, y, z) —$$$

потенциальная.

Квантовые числа. Состояние электрона в изолированном атоме характеризуется тремя квантовыми числами n, l и m_l (а также четвертым — спиновым квантовым числом m_s). Квантовые числа определяют состояние электронов в свободном атоме, распределение электронов по оболочкам, подоболочкам (орбиталям) и орбитам и квантованные (дискретные) значения энергий.

Главное квантовое число n обуславливает в основном энергию электронов E ($E \sim 1/n^2$) и размеры электронной оболочки в изолированном атоме, которую образуют электроны с одинаковым числом n . Электронные оболочки по мере удаления от ядра обозначают буквами K, L, M, N, O, P и соответственно числами 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Орбитальное квантовое число l определяет форму орбитали и величину момента

количества движения электрона относительно ядра (так называемый орбитальный момент) и может принимать целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Электроны с одинаковым квантовым числом l входят в одну подоболочку. Различные подоболочки, обозначаемые буквами s, p, d, f , в свою очередь, состоят из 1, 3, 5 и 7 электронных уровней (орбиталей) соответственно. На каждой орбите может быть размещено не более двух электронов, отличающихся спинами.

Приведенные символы орбиталей представляют собой первые буквы английских слов, отражающих форму спектроскопических линий, связанных с внутриатомными переходами электронов с более высоких уровней на данную орбиталь: *sharp* — резкий, *principal* — основной, *diffuse* — диффузный и *fine* — тонкий.

Магнитное квантовое число m_l указывает на ориентацию плоскости орбиты электрона в пространстве. Значения m_l лежат в интервале от $-l$ до $+l$ (включая 0), т. е. всего $(2l + 1)$ значений.

Спиновое квантовое число m_s характеризует ориентацию собственного момента вращения электрона вокруг своей оси, а именно: проекцию собственного момента вращения электрона на орбитальный момент. Оно может принимать два значения: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$, и не сказывается на энергии электрона. Собственный момент электрона (спин-момент) равен

$$s = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \quad (1.3)$$

Этот момент ориентирован либо параллельно, либо антипараллельно орбитальному моменту.

В соответствии с квантовой теорией полный орбитальный угловой момент можно представить как

$$M_{\text{орб}} = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (1.4)$$

Возможные значения l приведены выше.

Таким образом, угловой момент электрона свободного атома может принимать только дискретные значения. Следовательно, состо-

яние углового момента электрона определяет угловую зависимость волновой функции ψ и плотности вероятности $|\psi|^2$. С учетом квантового числа m , максимальное количество электронов на s -орбиталях равно 2, на p -орбиталях — 6, на d — 10, на f — 14.

Дискретные линии атомных спектров привели Бора к постулированию его модели атома водорода, из которой следует, что энергетические уровни электронов в атоме подчиняются зависимости

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (1.5)$$

где m , e — масса и заряд электрона соответственно; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума (см. гл. 2).

Радиусы так называемых стационарных орбит определяются с помощью уравнения

$$a_n = \frac{\hbar^2}{mze^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (1.6)$$

где z — порядковый номер элемента.

После подстановки в (1.5) и (1.6) численных значений в СИ, получаем значения энергии электрона на разных стационарных оболочках: $E_n = -2,1799 \cdot 10^{-18}/n^2$ Дж и соответствующие радиусы этих оболочек, м:

$$a_n = (5,2918 \cdot 10^{-11}) n^2.$$

Отсюда основное состояние атома водорода, соответствующее $n = 1$, имеет энергию $2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж и боровский радиус $a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-11}$ м.

Из-за малой величины энергии в единицах СИ в физике пользуются внесистемными атомными единицами, в которых за единицу энергии принимается ридберг (Ry , $1Ry = 13,6$ эВ). Один ридберг представляет собой энергию основного состояния атома водорода, а одна атомная единица равна первому боровскому радиусу a_0 . Тогда в атомных единицах

$$E_n = -n^2; a_n = n^2; n^2/(2m) = 1.$$

Энергетические уровни электронов атомарного водорода, вычисленные на основании наблюдаемого спектра, показаны на

рис. 1.3. Они закономерно уменьшаются, бесконечно сгущаясь и сходясь к границе ионизации. Расстояние между самым низким уровнем энергии и границей ионизации равно энергии ионизации. Выражение для кинетической энергии вращающегося по своей орбите электрона имеет вид

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m},$$

откуда $p = (2mE)^{1/2}$ — импульс электрона, который может принимать только дискретные значения, кратные $\frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k$, где k — волновое число, значения которого дискретны и кратны $2\pi/\lambda$; λ — длина волны электрона, целые кратные значения которой укладываются на окружности орбиты.

Распределение электронов по орбиталям подчиняется принципу Паули и экспериментально установленному правилу Хунда. Со-

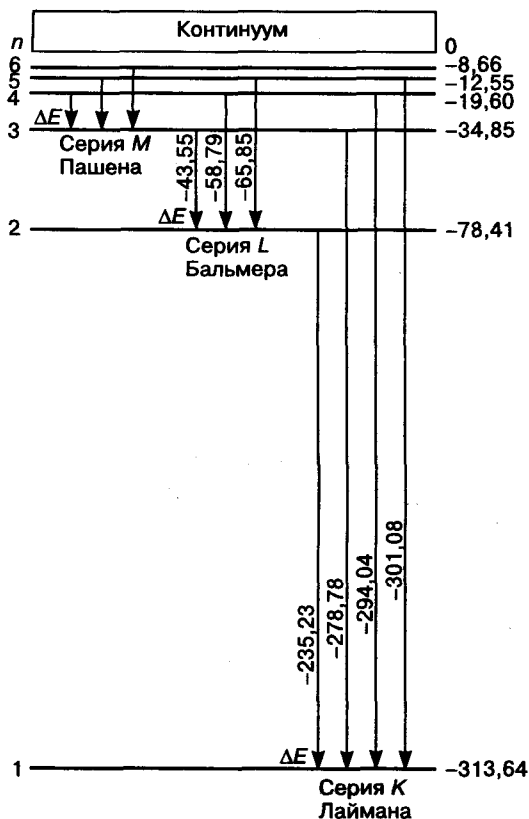


Рис. 1.3. Относительное положение энергетических уровней электронов атомарного водорода

гласно принципу Паули в атоме не может быть двух электронов с четырьмя одинаковыми квантовыми числами, т. е. на каждой орбите может находиться не более двух электронов, различающихся спинами (спаренные электроны). Как уже отмечалось выше, максимальное количество электронов в подоболочках s , p , d и f равно 2, 6, 10 и 14 соответственно. Пара электронов с противоположными спинами не обладает химической активностью в невозбужденном состоянии атома, т. е. не может участвовать в связях.

Согласно правилу Хунда (правило наибольшей мультиплетности) данная электронная конфигурация на внешней орбитали атома в невозбужденном состоянии обладает наименьшей энергией при максимальном числе неспаренных электронов (по одному в ячейке фазового пространства). В качестве примера на рис. 1.4 представлено распределение валентных $2s$ - и $2p$ -электронов в изолированном атоме алмаза в невозбужденном и возбужденном состоянии. В невозбужденном состоянии два электрона s -орбитали с противоположными спинами занимают единственную ячейку фазового пространства, а на внешней p -орбитали $2p$ -электроны размещаются по одному в двух ячейках (из трех) фазового пространства. В возбужденном состоянии один s -электрон переходит в свободную ячейку p -орбитали, все четыре ячейки ($s + p$) оказываются занятыми по одному электрону, и все электроны могут участвовать в связях.

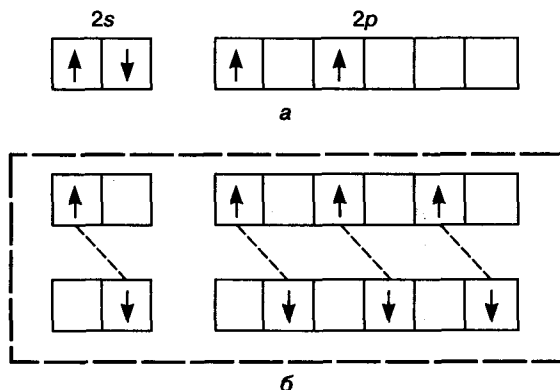


Рис. 1.4. Распределение валентных $2s$ - и $2p$ -электронов алмаза по ячейкам фазового пространства в изолированном атоме (а) и в случае образования химической связи (б)

§ 3. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Последовательность заполнения различных оболочек и орбиталей в атомах химических элементов электронами, распределение электронов по энергиям и периодичность этого распределения для валентных электронов, а также соответствующие зависимости свойств элементов, их атомные размеры и структура отражены в Периодической системе элементов.

Представление об этой периодичности и сам термин были впервые предложены Д. И. Менделеевым в 1869 г. Периодический закон является одним из основных законов естествознания. Элементы в Периодической системе были размещены Д. И. Менделеевым в зависимости от величины их атомной массы. Закон Менделеева способствовал направленному поиску новых элементов. Если к открытию Закона было известно 63 элементарных вещества, то в настоящее время — более 110. В дальнейшем с появлением экспериментальных данных о рентгеновских спектрах, оболочечной модели атома, а позднее и о его квантовомеханической модели, заряде ядра и явлении изотопии Система Менделеева получила более глубокое научное обоснование и развитие.

В соответствии с современными представлениями о периодической системе элементы расположены в ней в порядке возрастания заряда ядра ze (где z — порядковый номер элемента, равный числу протонов в ядре; e — заряд электрона).

Число протонов в ядре равно числу электронов в атоме, что обеспечивает его электронейтральность. Но масса атома больше суммарной массы протонов в ядре. Отношение массы атома (пренебрегая массой электронов,

которая в 1836 раз меньше массы протона) к массе одного протона не является целым числом. Связано это с тем, что ядро, помимо положительно заряженных протонов, содержит определенное количество электрически нейтральных нейтронов. Масса одного нейтрона практически равна массе протона, но число нейтронов в разных атомах одного и того же химического элемента не одинаково. Атомы данного химического элемента с одним и тем же числом нейтронов в ядре получили название **изотопа**^{1,2} данного элемента. Так как отношение средней массы атомов одного химического элемента к массе протона не равно целому числу, то, следовательно, каждый химический элемент состоит из набора различных изотопов³. Но подчеркнем главное — химические свойства элемента определяются зарядом ядра и характером распределения электронов. В Таблице Менделеева на обложке учебника приведены атомные номера и атомные массы элементов. Обращает на себя внимание, что, как правило, превышение числа нейтронов над числом протонов особенно велико у тяжелых элементов, расположенных в нижней части Таблицы Менделеева.

Периодическая система разбита по вертикали на группы и подгруппы, а по горизонтали на периоды. К одной группе относятся элементы с одинаковым числом электронов на валентных орбиталях. В пределах группы по мере увеличения номера периода (т. е. сверху вниз) возрастает число электронных оболочек, соответственно увеличивается размер атома (см. уравнение (1.6)) и ослабляется связь валентных электронов с ядром. В итоге, облегчаются делокализация внешних электронов, их отрыв от ядра и переход в электронный газ, а следовательно, усиливается доля металлической связи (см. гл. 3).

К одному периоду относятся вещества, валентные s - и p -орбитали которых принад-

¹ Номер изотопа указывает сумму числа протонов и нейтронов в ядре. Он обозначается цифрой сверху слева у символа этого химического элемента.

² В качестве эталона шкалы атомных масс предложена атомная масса углерода с шестью протонами и шестью нейтронами. Одна атомная единица массы (а. е. м.) равна $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C . Так как $1\text{ г} \cdot \text{моль}$ изотопа ^{12}C содержит $6,023 \cdot 10^{23}$ атомов (число Авогадро), то 1 а. е. м. эквивалентна $1,66 \cdot 10^{-24}\text{ г}$.

³ Атомная масса элемента, состоящего более чем из одного изотопа, пропорциональна относительной доле каждого изотопа.

лежат одной оболочке (обладают одинаковым главным квантовым числом). В пределах периода с увеличением номера группы элементы расположены в порядке последовательного увеличения числа электронов на орбиталях.

Максимальное число электронов в периодах с первого по седьмой равно 2, 8, 8, 18, 18, 32, 24 (седьмой период недостроен) соответственно.

Последовательность заполнения орбиталей по мере повышения энергетических уровней соответствующих электронов имеет следующий вид:

$$\begin{array}{ccccccc}
 1 & & 2 & & 3 & & 4 \\
 |1s^2| < 2s^2 < 2p^6| < 3s^2 < 3p^6| < 4s^2 < 3d^{10} < 4p^6| < \\
 & 5 & & 6 & & & \\
 < 5s^2 < 4d^{10} < 5p^6| < 6s^2 < 4f^{14} < 5d^{10} < 6p^6| < \\
 & 7 & & & & & \\
 < 7s^2 < 5f^{14} < 6d^{10} < 7p^6|;
 \end{array}$$

здесь вертикальными линиями отделены орбитали, принадлежащие одному периоду, цифры перед символом орбитали означают ее номер, цифры вверху справа — максимальное число электронов на данной орбитали, цифры вверху между вертикальными линиями — номер периода.

Из приведенной зависимости видно, что до четвертого периода заполнение p -орбиталей начинается после заполнения s -орбитали той же оболочки. Начиная с четвертого периода эта закономерность нарушается. После заполнения орбитали $4s^2$ на четвертой оболочке начинается заполнение орбитали $3d^{10}$ и лишь потом — орбитали $4p^6$. В пятом периоде после заполнения орбитали $5s^2$ заполняется $4d^{10}$, а затем $5p^6$. В шестом периоде после орбитали $6s^2$ заполняются соответственно $4f^{14}$ и $5d^{10}$, а затем $6p^6$, в седьмом после $7s^2$ заполняются $5f^{14}$ и $6d^{10}$ и лишь затем $7p^6$.

Элементы, у которых идет достройка орбиталей $(n-1)d$ и $(n-2)f$ при наличии электронов на орбитали ns и отсутствии np -электронов, называют **переходными металлами**¹. Существенно, что у этих элементов валент-

ными могут быть электроны не только внешней, но и предшествующей оболочки.

Взаимное расположение энергетических уровней подоболочек для простых и переходных металлов (2—6 периоды) представлено на рис. 1.5. Абсолютные значения энергии связи с ядром для некоторых элементов приведены в табл. 1.1. Обращают на себя внимание слабые энергии связи для валентных электронов во всех периодах и очень резкое усиление связи ядра с $1s$ -электронами по мере увеличения заряда ядра. При переходе от $2s$ - к $1s$ -орбиталям энергия связи увеличивается примерно на порядок. Энергия связи $2s$ -электронов Si, Cu и Ge равна соответственно 149, 1096 и 1413 эВ, а $1s$ -электронов — 1839, 8979 и 11104 эВ.

Различие в энергетических уровнях между орбиталями $(n-1)d$ и ns , в частности $3d$ и $4s$, весьма незначительно (см. рис. 1.5), причем в одном периоде возможны случаи, когда у А-элементов² $E_{ns} < E_{(n-1)d}$, а у В-элементов — наоборот: $E_{(n-1)d} < E_{ns}$. Это имеет место, например, у калия (IA) и меди (IB). По мере постепенного заполнения $(n-1)d$ -орбиталей

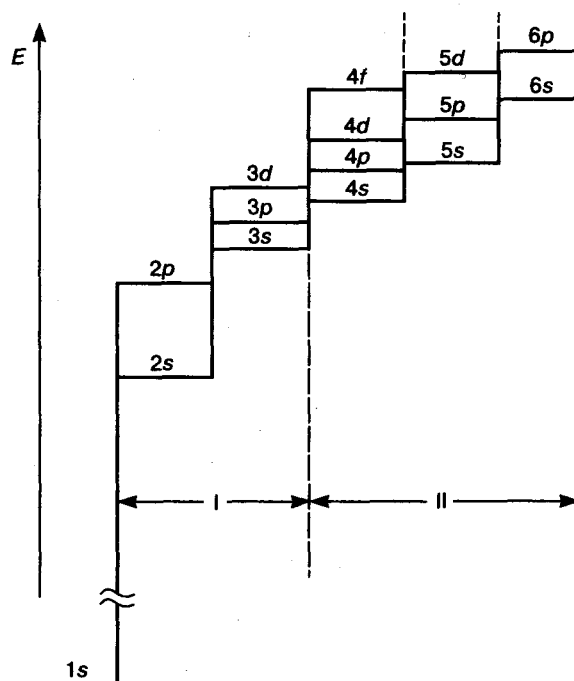


Рис. 1.5. Схема взаимного расположения энергетических уровней электронов разных оболочек и орбиталей у простых (I) и переходных (II) металлов

¹ Включая лантаноиды и актиноиды.

² Смысл символов А и В см. ниже.

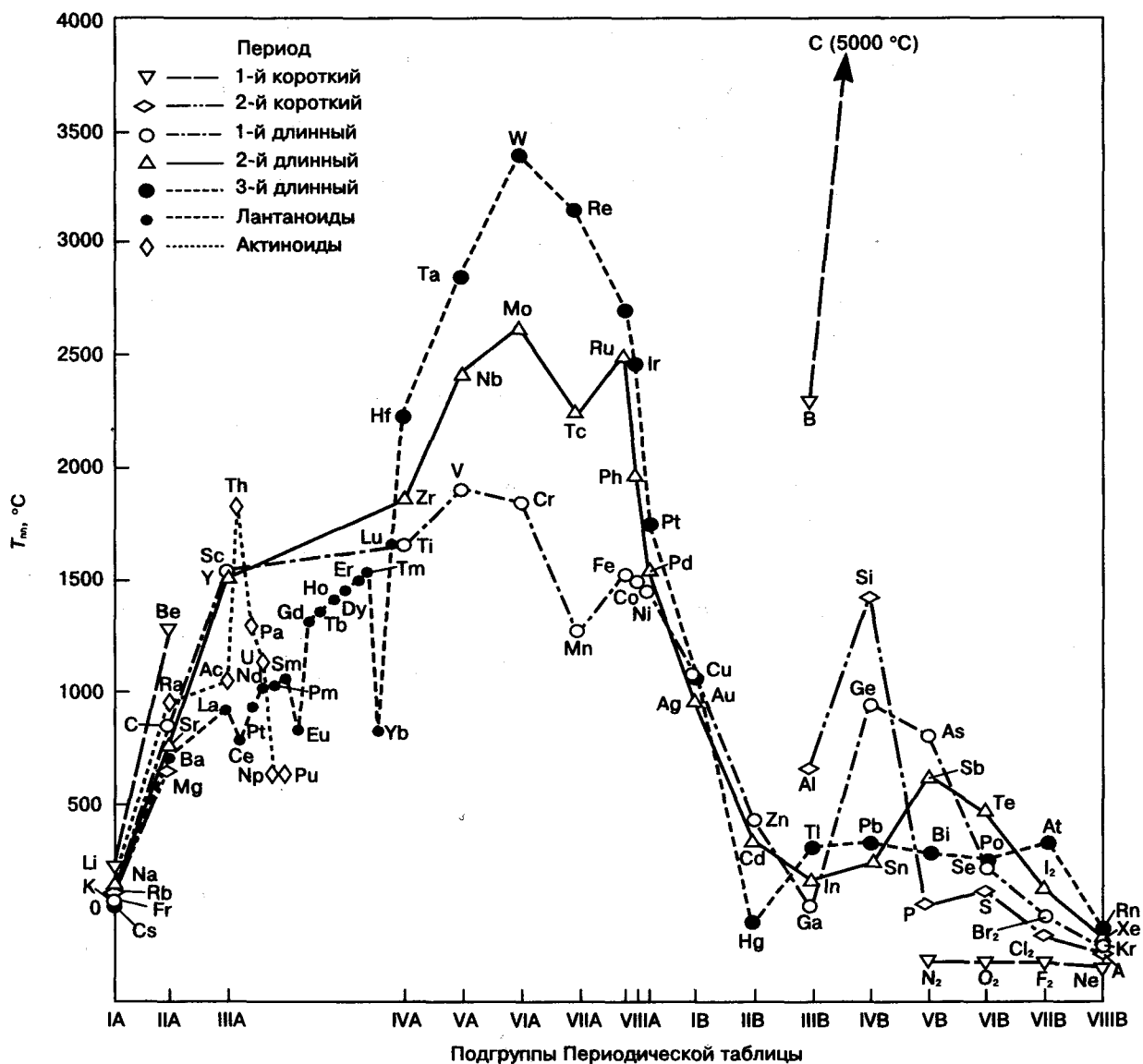


Рис. 1.6. Зависимость температуры плавления элементов от их расположения в Периодической таблице Д. И. Менделеева

Таблица 1.1. Значения энергии связи с ядром электронов разных орбиталей для некоторых элементов

Элемент	z	Номер периода	Электронное строение атома	Энергия связи с ядром, эВ									
				1s ¹	2s ¹	2p ⁶	3s ¹	3p ²	4s ²	3d ¹	3d ¹⁰	4p ²	4p ⁶
H	1	1	1s ¹	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
He	2	1	1s ²	14	25	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	11	3	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	1072	63	31	1	—	—	—	—	—	—
Si	14	3	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²	1839	149	100	8	3	—	—	—	—	—
K	19	4	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹	3608	377	297	34	18	5	—	—	—	—
Sc	21	4	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹	4493	500	407	54	32	—	7	—	—	—
Ge	32	4	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	11104	1413	1249	181	129	29	—	—	3	—
Kr	36	4	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	14326	1421	1727	289	223	89	—	24	—	11

учебника) подтверждает периодический характер этой зависимости. Она хорошо объясняется исходя из правила Хунда. Каждый период начинается с заполнения заново очередной оболочки валентными электронами. До середины подоболочки каждая ячейка фазового пространства заполняется одним неспаренным электроном, который может участвовать в химической связи. Со второй половины подоболочки ячейки фазового пространства начинают заполняться вторым электроном с противоположным спином. Число валентных электронов, которые могут участвовать в связях, начинает уменьшаться, а следовательно, ослабляется прочность химической связи и $T_{пл}$ понижается.

Такая закономерность заполнения электронами имеет место и в коротких, и в развернутых периодах.

Таким образом, в пределах периода максимальная прочность связей приходится на элементы, расположенные в середине периодов (А- и В-подгрупп): это углерод, вольфрам, молибден и др. Один большой максимум $T_{пл}$ находится в пределах А-подгрупп (у переходных металлов), второй, меньший по величине, — в пределах менее протяженных В-подгрупп. Эти данные очень хорошо коррелируют с данными, приведенными в гл. 3.

Электронное строение атомов, на котором построена периодическая система, лежит и в основе закономерностей атомной структуры химических элементов, без знания которых немислимо и материаловедение.

На рис. 1.7 приведена связь атомной структуры элементов с их положением в Периодической таблице Менделеева (при комнатной температуре). Обозначения атомной структуры на рис. 1.7 даны в недавно предложенной и все шире используемой форме.

§ 4. Энергетические зоны валентных электронов

Важнейшим следствием сближения изолированных атомов с образованием атомного ансамбля является расщепление энергетических уровней электронов изолированных атомов, прежде всего валентных электронов, на

подуровни (эффект «возмущения»), а также образование энергетических зон разрешенных и запрещенных значений энергии.

Рассмотрим это вначале на простейшем примере двухатомной молекулы водорода, каждый атом которой обладает одним s -электроном (рис. 1.8). Валентные электроны у изолированных атомов водорода располагаются на $1s$ -орбитали. В молекуле H_2 одноатомный уровень $1s$ расщепляется на два подуровня, на каждом из которых могут находиться по 2 электрона. Нижний из этих уровней, на котором размещаются оба электрона, называется связывающим, а верхний незанятый — антисвязывающим (или разрыхляющим). Эти подуровни разделены энергетической щелью $W = 2h$, представляющей собой интервал запрещенных значений энергии.

Из формы волновых функций ψ (рис. 1.8), квадрат которых характеризует плотность вероятности, видно, что вероятность пребывания электрона на линии связи в связывающих состояниях больше нуля, а в антисвязывающих меньше нуля. Если сближаются не два, а N атомов, то соответственно каждый уровень свободного атома расщепляется на N подуровней. При этом сохраняется полное число разрешенных электронных состояний ($2N$).

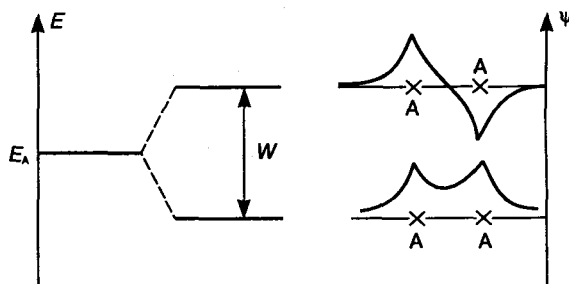


Рис. 1.8. Расположение энергетических уровней валентных электронов на примере молекулы водорода. Нижний уровень — связывающий; верхний — антисвязывающий (разрыхляющий)

Сказанное справедливо и для валентных электронов других (кроме s) орбиталей — p , d и f . Для каждой орбитали связывающие и антисвязывающие подорбитали образуют зоны разрешенных энергий, разделенных между собой зонами запрещенных значений.

Так как в 1 см^3 твердого тела содержится примерно 10^{23} атомов, то связывающую и антисвязывающую зоны (ширина которых порядка единиц электрон-вольт) можно рассматривать как энергетически непрерывные. Число состояний в пределах этих зон в интервале значений энергий от E до $E \pm \Delta E$ независимо от того, заняты они электроном или нет, представляет собой **плотность состояний** (рис. 1.9, а).

$$N(E) = \frac{dN'}{dE} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^*)^{3/2} E^{1/2}, \quad (1.7)$$

где N' — полное число состояний с энергией меньше E ; V — объем элементарной ячейки; m^* — эффективная масса электрона; E — энергия электрона.

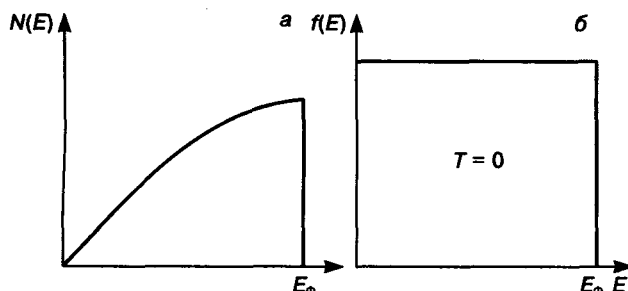


Рис. 1.9. Плотности состояний $N(E)$ (а) и функция распределения по энергиям $f(E)$ (б) валентных электронов в металле при $T = 0 \text{ К}$. $N(E)$ показана без учета зон запрещенных энергий

Плотность состояний пропорциональна максимальному числу электронов на каждой орбитали изолированного атома. Форма орбиталей соответствует форме орбиталей изолированного атома (у s -орбитали — сферическая и т. д.).

В пределах каждой орбитали при абсолютном нуле электроны занимают самые низкие энергетические уровни. Энергия электронов квантована. Максимальный уровень энергии для металлов при $T = 0$ обозначают как **уровень Ферми** E_F (рис. 1.9, б). С повышением температуры энергию тепловых колебаний порядка kT могут воспринимать только элек-

троны вблизи уровня Ферми. Функция, описывающая эту закономерность (функция Ферми), показывает вероятность того, что данный уровень занят:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{kT}}; \quad (1.8)$$

здесь E — полная энергия электрона; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Частицы, распределение которых по энергиям описывается уравнением (1.8), образуют сферу. Чем больше радиус сферы, тем больше узлов на ее поверхности. При абсолютном нуле все уровни ниже E_F заняты электронами.

Волновой вектор Ферми электрона k_F связан с полным числом валентных электронов N , приходящихся в k -пространстве (пространстве волновых чисел) на объем сферы Ферми, соотношением

$$N = \frac{4}{3} \pi k_F^3 V (2\pi)^2, \quad (1.9)$$

где V — единичный объем k -пространства, содержащий $V/(2\pi)^3$ состояний, каждое из которых способно иметь два электрона с противоположными спинами. Отсюда

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (1.10)$$

и соответствующая энергия Ферми

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (1.11)$$

Кинетическая энергия движущегося электрона и его импульс p связаны зависимостью

$$E = \frac{p^2}{2m}. \quad (1.12)$$

В то же время длина волны электрона $\lambda = h(2mE)^{-1/2}$, а волновое число $k = 2\pi/\lambda$, откуда импульс электрона p и волновое число¹ связаны зависимостью:

$$p \sim k \sim \frac{2\pi\hbar}{\lambda}.$$

¹ Волновое число k равно числу длин волн, укладывающихся на отрезке длиной 2π .

В соответствии с уравнением (1.12) зависимость энергии валентных электронов в пространстве импульсов должна носить параболический характер (рис. 1.10, а). Однако это справедливо только для «почти свободных электронов», т. е. без учета взаимодействия

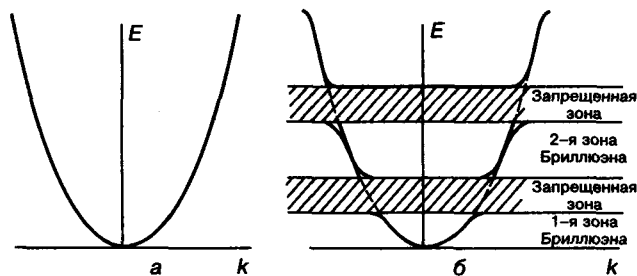


Рис. 1.10. Зависимости энергии валентных электронов твердого тела от волнового числа без учета (а) и с учетом (б) запрещенных значений энергий (заштрихованные области)

движущихся электронов с ионным остовом решетки. Но волновая природа электронов приводит к их взаимодействию с упорядоченно расположенными в пространстве электронами внутренних оболочек решетки. Это взаимодействие подчиняется строгим закономерностям. Электроны ионного остова под влиянием электромагнитного поля (например, рентгеновского излучения) начинают колебаться с той же частотой. Волны от этих электронов интерферируют и ослабевают во всех направлениях, кроме тех, где они по фронту волны оказываются в одинаковой фазе. В этом направлении удовлетворяется условие «отражения» падающих лучей (в данном случае электронов) — закон отражения Вульфа—Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1.13)$$

Здесь n — так называемый порядок отражения, равный числу длин волн, укладывающихся в разность хода между первым и n -м отражением; d — межплоскостное расстояние для плоскостей, на которые падает излучение; θ — угол падения и отражения этого излучения (угол Брэгга).

Следовательно, валентные электроны с такой энергией и соответствующей длиной волны не могут перемещаться в решетке, т. е.

они не существуют. Это означает, что с увеличением энергии электронов и соответственно уменьшением длины волны должен наступить момент, когда длина волны валентных электронов и межплоскостные расстояния атомных плоскостей, на которые эти электроны падают под углом θ , будут удовлетворять закону отражения Вульфа—Брэгга. В этом случае на параболической зависимости энергии электронов от волнового числа должен произойти разрыв (рис. 1.10, б).

Поскольку каждая бесконечная кристаллическая решетка характеризуется набором дискретных межплоскостных расстояний от $d_{\max}$ до $d \rightarrow 0$, а условия отражения наступают раньше всего при $\lambda_{\min} = 2d_{\max}$, то для каждого типа решетки можно предсказать момент возникновения первого разрыва на параболической кривой $E = f(k)$. Для валентных электронов в других направлениях и с другой энергией (длиной волны) такой разрыв наступит при отражении от других плоскостей и при другом значении волнового вектора (импульса).

Следовательно, для трехмерной кристаллической решетки разрыв на кривых $E(k)$ имеет место в интервале значений E , и реально кривая $E = f(k)$ примет вид, показанный на рис. 1.10, б. В «запрещенных» интервалах энергии для электронов, имеющих волновую природу, не существует решений уравнения Шредингера. Границы областей в трехмерном пространстве, которым соответствуют электроны с максимальной для данной зоны разрешенной энергией, имеют форму граней многогранника. Зоны разрешенных энергий называют **зонами Бриллюэна**.

Таким образом, распределение по энергиям валентных электронов в веществах с металлическими связями представляет собой чередование зон разрешенных энергий (зоны Бриллюэна) и запрещенных энергий. В пределах зон Бриллюэна распределение электронов по энергиям имеет квазинепрерывный характер. Интервал соседних импульсов Δp от p_i до p_{i+1} составляет 10^{-22} — 10^{-23} эВ. Самая низкая по энергиям зона Бриллюэна для валентных электронов (до первого разрыва на кривой $E = f(p)$) называется **первой зоной Бриллюэна** и т. д. Эти энергетические щели игра-

ют решающую роль при определении, является ли данное вещество металлом или диэлектриком (полупроводником) (см. рис. В-1). Кристалл ведет себя как металл, если одна или две нижние зоны Бриллюэна заполнены вблизи 0 К не полностью, в отличие от диэлектрика или полупроводника, у которых число электронов проводимости такое, что разрешенные зоны либо целиком заполнены, либо пусты.

Примеры первых трехмерных зон Бриллюэна для важнейших простых решеток приведены на рис. 1.11. Они представляют собой

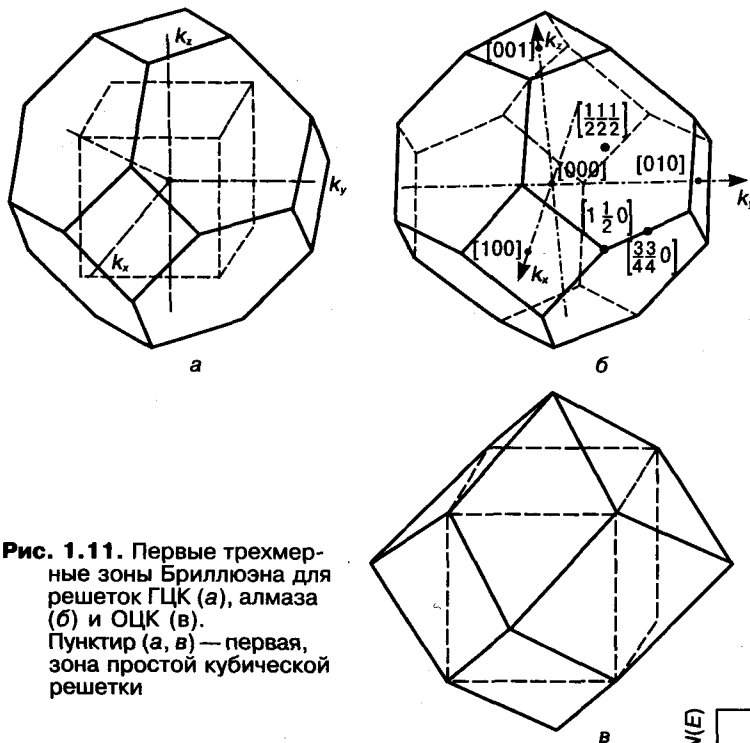


Рис. 1.11. Первые трехмерные зоны Бриллюэна для решеток ГЦК (а), алмаза (б) и ОЦК (в). Пунктир (а, в) — первая, зона простой кубической решетки

следующие многогранники: для ГЦК и алмаза — это кубоктаэдр, ограниченный плоскостями $\{111\}$ и $\{100\}$, а для ОЦК — ромбододекаэдр, ограниченный плоскостями $\{110\}$ обратного пространства.

Поверхности, ограничивающие зоны Бриллюэна со стороны больших энергий, называют **потолком зоны**. У потолка зоны нарушается параболическая зависимость.

В случае, когда концентрация валентных электронов $N_v/N_{ат}$ (где N_v , $N_{ат}$ — число валентных электронов и общее число электронов, приходящихся на атом, соответственно)

меньше плотности состояний в первой зоне Бриллюэна, поверхность Ферми — сферическая. В тех случаях, когда $N_v/N_{ат}$ соизмеримо с $N(E)$, поверхность Ферми деформируется толчком зоны Бриллюэна (рис. 1.12).

Для дальнейших и более общих рассуждений о зонной структуре электронов в трехмерном пространстве в веществах с разным типом химических связей и решеток удобно пользоваться представлениями об обратной решетке, широко применяемой также в дифракционных методах структурных исследований и кристаллографии.

Под **обратной решеткой** принято понимать решетку, жестко связанную с прямой решеткой, в которой плоскости заменены нормальными к ним, обратными по величине и направлению нормальными прямой решетки.

Для обратной и прямой решеток в кристаллографии соблюдаются равенства $a^*a = b^*b = c^*c = 2\pi$ и $a^*b = b^*a = c^*a = a^*c = \dots = 0$, где a, b, c — основные векторы кристаллической решетки; a^*, b^*, c^* — основные векторы обратной решетки.

Обратная решетка в физике, во-первых, строится в пространстве волновых чисел, а не атомов, для решеток разного типа «направление», число и длина векторов различны. Во-вторых, опускается множитель 2π

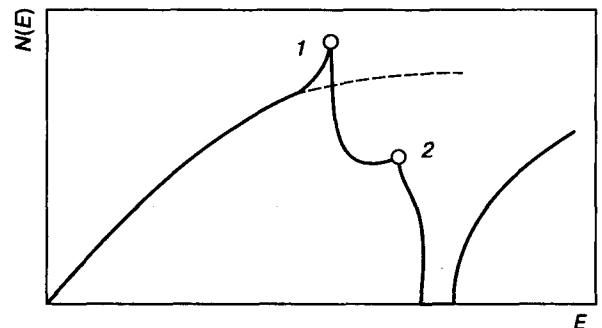


Рис. 1.12. Кривая $N(E)$ для вещества со структурой ГЦК: 1 — момент касания поверхностью Ферми октаэдрических граней первой зоны Бриллюэна; 2 — момент касания поверхностью Ферми кубических граней первой зоны Бриллюэна

и, в-третьих, каждой точке обратной решетки соответствует свой волновой вектор.

В k -пространстве действуют те же законы дифракции, что и для рентгеновских лучей. С помощью представлений об обратной решетке легко объясняется образование зон Бриллюэна.

В случае дифракции рентгеновских лучей от прямой решетки возникают отражения 1-го, 2-го, 3-го и т. д. порядков, между которыми «отражение» электронов не происходит.

В случае дифракции волновых векторов также возникают 1-я, 2-я, 3-я и т. д. разрешенные зоны Бриллюэна, которые образуют грани, ограничивающие объемные зоны Бриллюэна, тогда как в остальных направлениях волновые векторы не возникают и образуются соответствующие зоны запрещенных энергий электронов.

§ 5. Прочность химических связей

В начале главы 1 было показано, что важнейшее влияние на структуру и свойства материалов оказывает характер химической связи, который сказывается на различных параметрах материала. В зависимости от конкретного назначения материала следует пользоваться тем или иным из этих параметров. Одним из важнейших параметров является **прочность химической связи**. Она оценивается по энергии, которую необходимо затратить на перевод атомов из их состояния в твердом (кристаллическом) теле в систему

свободных (не взаимодействующих между собой) атомов.

Строгий вывод прочности химической связи весьма сложен и различен для веществ с разным типом связей, что выходит за рамки настоящего учебника. Для практических целей достаточно воспользоваться (с известными допущениями) различными относительно простыми параметрами, неплохо коррелирующими с прочностью химических связей. Необходимо лишь оценивать сделанные допущения и их вклад. Этот подход используется и в настоящем учебнике.

Рассмотрим некоторые общие приближенные параметры оценки прочности химической связи.

Теплота сублимации. Предполагается, что энергию образования кристаллической решетки E_p , состоящей из N атомов с координационным числом Z_k , при условии разрыва парной связи можно выразить как

$$E_p = E_{св} N Z_k / 2, \quad (1.14)$$

где $E_{св}$ — энергия связи между двумя атомами.

В то же время энергия решетки равна $E_p = H_{субл} N$ ($H_{субл}$ — энергия сублимации), откуда

$$E_{св} = 2H_{субл} / Z_k. \quad (1.15)$$

В свою очередь, энергия сублимации определяется экспериментально. Такой подход применим для веществ с гомодесмическим характером связей.

Таблица 1.2. Значения энергий химической связи ряда элементов¹, эВ/ат

H 4,48																	He
Li 1,65	Be 3,33																
Na 1,13	Mg 1,53																
K 0,941	Ca 1,825	Sc 3,93	Ti 4,855	V 5,30	Cr 4,10	Mn 2,98	Fe 2,29	Co 4,387	Ni 4,435	Cu 3,50	Zn 1,35	Ga 2,78	Ge 3,87	As 3,0	Se 2,13	Br 1,22	Kr 0,116
Rb 0,858	Sr —	Y 4,387	Zr 6,316	Nb 7,47	Mo 6,81	Tc —	Ru 6,615	Rh 5,752	Pd 3,936	Ag 2,96	Cd 1,16	In 2,6	Sn 3,12	Sb 2,7	Te 2,6	—	—
Cs 0,827	Ba 1,86	La 4,491	Hf 6,35	Ta 8,089	W 8,66	Re 8,10	Os —	Ir 6,93	Pt 5,852	Au 3,78	Hg 0,694	Tl 1,87	Pb 2,04	Bi 2,15	—	—	—

¹ Таблица взята из книги Ч. Киттеля «Введение в физику твердого тела» / Пер. с англ. — М.: Наука, 1978.

Для веществ с гетеродесмическим характером связей расчет должен исходить из разрыва наиболее сильной связи.

В табл. 1.2 приведены значения энергии связи, необходимой для разделения твердого тела на отдельные нейтральные атомы, большинства химических элементов. Данные таблицы хорошо согласуются с данными рис. 1.6, свидетельствующими о том, что прочность связи в каждой орбитали растет до его середины и затем убывает по мере уменьшения числа неспаренных валентных электронов, обеспечивающих химическую связь.

Ослабление энергии связи после ее максимального значения в середине периода особенно резко проявляется в коротких периодах. В длинных периодах у переходных металлов спад выражен гораздо менее резко. Причины этого различия рассмотрены в гл. 3, § 3.

Длина связи. Важными и наглядными характеристиками прочности связей являются атомный радиус R и его удвоенная величина — **длина связи** l , — равная расстоянию между ядрами ближайших атомов. Чем сильнее связь, тем меньше эта длина. Необходимо,

однако, учитывать, что длина связи, в свою очередь, зависит от большого числа факторов. Во-первых, сравнение (определение) должно вестись только для веществ с одинаковым типом химической связи и находящихся в стабильном равновесном состоянии, в частности по температуре и давлению. Строго говоря, следует сравнивать данные о длине связи при температуре, составляющей относительно одинаковую долю от температуры плавления $T_{пл}$. Но на практике часто пользуются данными, полученными при комнатной температуре.

Во-вторых, необходимо учитывать зависимость длины связи от часто встречающейся анизотропии формы электронного облака, окружающего ядро данного атома. Это облако имеет анизотропную форму в веществах, симметрия решетки которых ниже кубической. Особенно резко эта анизотропия проявляется в веществах с гетеродесмическим характером связей. Например, в решетке графита в плоскости базиса $a = 0,2456$ нм, тогда как по нормали к ней $c = 0,6696$ нм.

На рис. 1.13 приведены данные В. Григоровича о ближайших межатомных расстояни-

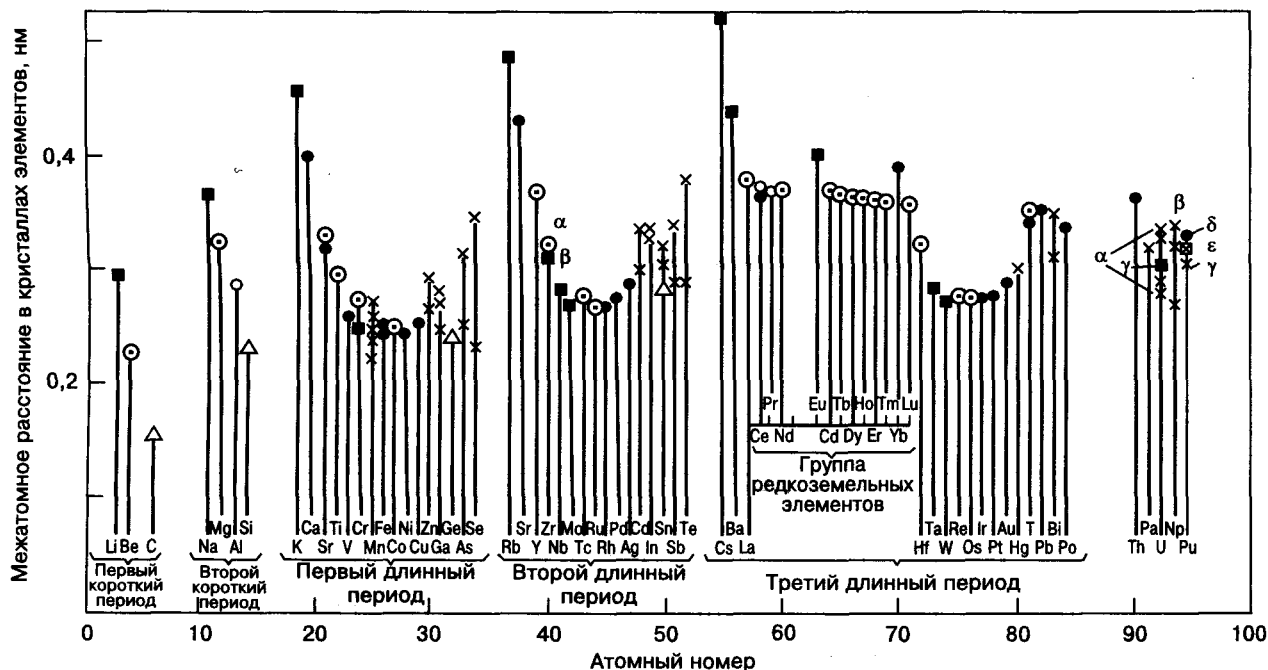


Рис. 1.13. Ближайшие межатомные расстояния (длина связи) в пределах разных периодов

ях (длинах связи) и положении элементов в пределах периодов Периодической системы. Они хорошо коррелируют с данными о $T_{пл}$ (рис. 1.6) и характере заполнения валентными электронами ячеек фазового пространства (см. рис. 1.13).

В ионных кристаллах, несмотря на то, что форма облака близка к сферической, длина связи не может рассматриваться как удвоенный радиус, так как размеры электронных облаков катиона и аниона резко различаются. Отсюда следует, что атомные радиусы и длина связи для разных типов связи должны рассматриваться отдельно. Это будет сделано ниже в соответствующих разделах¹. Здесь лишь подчеркнем, что даже для веществ, построенных из атомов одного сорта, но обладающих разными полиморфными модификациями, атомный радиус меняется с изменением координационного числа, и корреляция между длиной связи и прочностью межатомных связей становится неоднозначной.

Ниже приведены переходные коэффициенты ($R_{Z_1}/R_{Z_2} = 12$) для значений атомных радиусов R с разными координационными числами Z_k :

Z_k	12	8	6	4	3	1
R_{Z_1}/R_{Z_2}	1,00	0,97	0,96	0,88	0,81	0,72

Отсюда следует, что атомные радиусы элементов можно сопоставлять только при одинаковых Z_k и типе химической связи, для разных типов связи значения R различны.

Например, если рассматривается атомный радиус алюминия в твердом растворе замещения в кремнии (твердый раствор кристаллизуется в кубическую решетку алмаза с $Z_k = 4$), то атомный радиус элементарного алюминия (кристаллизуется в ГЦК-структуру с $Z_k = 12$) должен быть приведен к значению тетраэдрического ковалентного радиуса с $Z_k = 4$.

При полиморфных превращениях твердых веществ происходит изменение кристаллических структур, сопровождающееся изменени-

ем атомных радиусов. Так, при 906 °С железо из γ -модификации (ГЦК решетка, коэффициент компактности $\eta = 0,74$, $Z_k = 12$) переходит при охлаждении в α -модификацию (ОЦК решетка, $\eta = 0,68$, $Z_k = 8$), при этом атомный металлический радиус железа уменьшается на 3 %, а удельный объем железа ($V_{уд}$) возрастает на 0,8 %. Если бы при переходе γ -Fe в α -Fe атомные радиусы оставались неизменными, удельный объем возрос бы на огромную величину: $\Delta V_{уд} = 9$ %.

Следует отметить, что атомный радиус элемента зависит от температуры, давления, состава фазы (в частности, в твердых растворах замещения наблюдается отклонение от правила Вегарда), однако влияние перечисленных параметров на атомный радиус невелико, и это обстоятельство позволяет широко использовать представление об атомных радиусах при рассмотрении кристаллохимических структур различных фаз. Атомные радиусы обычно определяют в нанометрах с точностью до четвертого знака после запятой, а прецизионно — до седьмого.

В кристаллах элементарных металлов с решетками ГЦК, ОЦК и ГК (с отношением $c/a = 1,633$) атомный радиус составляет половину межатомного расстояния между ближайшими атомами. Значения металлических радиусов для координационного числа 12 приведены в табл. 1.3. В случае твердых растворов, как уже отмечалось выше, металлические атомные радиусы изменяются сложным образом.

В кристаллах элементарных полупроводников под **ковалентным радиусом** $R_{ков}$ элемента понимают половину межатомного расстояния между ближайшими атомами, соединенными единичной ковалентной связью. Особенностью ковалентных радиусов является их приблизительное постоянство в разных ковалентных структурах с одинаковыми Z_k . Например, расстояния в одинарных связях C—C в алмазе и насыщенных углеводородах практически одинаковы и равны 0,154 нм. Это позволяет оценивать неизвестные ковалентные ра-

¹ Правильный выбор способа оценки атомных радиусов особенно важен при анализе твердых растворов с малой концентрацией примесей или точечных дефектов, с которыми приходится иметь дело в полупроводниках, а также в случае ионных кристаллов.

диусы элементов следующим образом. Пусть элемент A (ковалентный радиус которого неизвестен) образует соединение AB с ковалентными связями, в котором $R_{\text{ков}}$ известен. Тогда ковалентный радиус элемента A равен $R_{\text{ков}A} = R_{A-B} - R_{\text{ков}B}$.

Тетраэдрические ковалентные радиусы ряда элементов также приведены в табл. 1.3.

Энергия связи. Энергия связи в простых металлах и ионных кристаллах равна

$$E_{\text{св}} = -E_{\text{кин}} + E_{\text{м}} + E_{\text{к}} - E_{\text{об}},$$

где $E_{\text{кин}}$ — средняя кинетическая энергия электронов; $E_{\text{м}}$ — энергия электрон-ионного взаимодействия; $E_{\text{к}}$ — энергия межэлектронного взаимодействия; $E_{\text{об}}$ — энергия, связанная с влиянием ионов внутренних оболочек.

В свою очередь,

$$E_{\text{кин}} = \frac{3}{5} E_{\text{Ф}};$$

$$E_{\text{м}} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{R} \alpha,$$

$$E_{\text{к}} = -\frac{3}{4} \frac{Ze^2}{\pi R} \left(\frac{9\pi Z}{4} \right)^{1/3};$$

$$E_{\text{об}} = 2\pi Ze^2 r_e^2,$$

где Z и e — заряд иона и электрона соответственно; α — константа, учитывающая конкретную кристаллическую структуру (для ГЦК — 1,7387, для ОЦК — 1,7919); r_e — величина, по порядку близкая к ионному радиусу металла в ионных кристаллах.

В переходных металлах (см. гл. 3) связи прочнее, чем у простых металлов. Связь реализуется за счет взаимодействия ионов металла с ns - и $(n-1)d$ -электронами, дающими основной вклад. У переходных металлов зона $(n-1)$ уже, чем перекрываемая ею зона ns , а плотность состояний существенно выше. Число электронов вблизи уровня Ферми $E_{\text{Ф}}$ больше, чем в случае, когда $E_{\text{Ф}}$ расположена в зоне

Таблица 1.3. Металлические радиусы (MP) элементов для координационного числа $Z_{\text{к}} = 12$ и тетраэдрические ковалентные радиусы (ТКР) для $Z_{\text{к}} = 4^1$, нм

Номер периода	Радиус	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IB	IIB	IIIB	VIB	VB	VIB	VIB
2	MP ТКР	Li 0,158	Be 0,112											N 0,070	O 0,066	F 0,064
3	MP ТКР	Na 0,192	Mg 0,160											P 0,110	S 0,104	Cl 0,099
4	MP ТКР	K 0,238	Ca 0,197	Sc 0,199	Ti 0,147	V 0,136	Cr 0,130	Mn 0,127	Fe 0,126	Cu 0,128	Zn 0,137	Ga 0,153	Ge 0,122	As 0,118	Se 0,114	Br 0,111
5	MP ТКР	Pb 0,253	Sr 0,215	Y 0,182	Zr 0,160	Nb 0,147	Mo 0,139	Tc 0,135	Ru 0,134	Au 0,146	Cd 0,154	In 0,167	Sn 0,140	Sb 0,136	Te 0,132	I 0,128
6	MP ТКР	Cs 0,272	Ba 0,224	La 0,186	Hf 0,162	Ta 0,149	W 0,141	Re 0,137	Os 0,135	Pt 0,139	Hg 0,157	Tl 0,171	Pb 0,146	Bi 0,146		

¹ Данные по MP и ТКР взяты из книги Л. Полинга «Природа химической связи» / Пер. с англ. — М.: Госхимиздат, 1947; а часть данных по ТКР — из книги М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хестел «Структурная неорганическая химия» / Пер. с англ. — М.: Мир, 1968. — 344 с.

на. Количественная оценка этого явления подробно рассмотрена в работах Ж. Фриделя.

Частота тепловых колебаний. Прочность связи коррелирует с частотой тепловых колебаний атомов. Более прочным связям соответствует и большая частота этих колебаний. Максимальная частота тепловых колебаний связана с температурой Дебая Θ_D (см. гл. 2, § 3) и с массой атомов m . Достаточно надежно прочность межатомных связей можно характеризовать произведением $m\Theta_D^2$.

Частота колебаний атомов у разных веществ варьируется незначительно, в пределах 10^{12} — 10^{13} Гц (1 Гц равен одному колебанию в секунду). Но она тем больше, чем выше прочность связи и чем легче атом (чем меньше Z_n). Очень наглядна аналогия между частотой колебаний атомов и колебаниями пружины.

Чем сильнее пружина (чем больше усилия, необходимые для ее сжатия) и чем легче материал, из которого она сделана, тем больше частота ее колебаний.

Коэффициенты сжимаемости χ и линейного расширения α . Это наиболее достоверные сравнительные характеристики прочности межатомных связей, являющиеся производными от частоты и амплитуды колебаний атомов.

Несимметричность изменения амплитуды колебаний при изменении температуры — причина изменения линейных размеров и объема образца. Параметром, характеризующим это изменение, и является **линейный коэффициент термического расширения** (ЛКТР), равный удлинению (сжатию) образца при его нагреве (охлаждении) на один градус.

По порядку величины $\alpha = n \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Величина n тем больше, чем слабее связь,

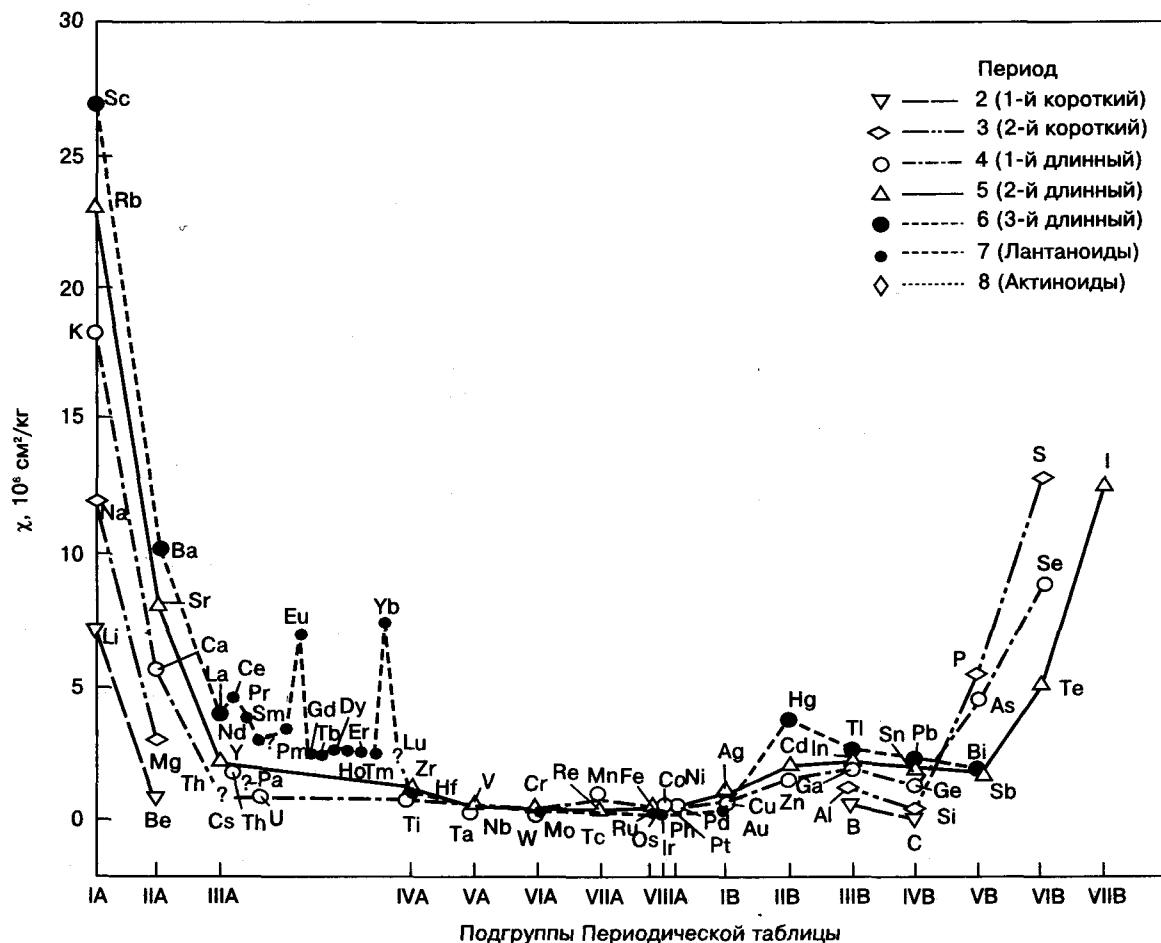


Рис. 1.14. Зависимость сжимаемости элементов от номера подгруппы в Таблице Менделеева

и колеблется у разных веществ в пределах 3—10 (см. гл. 3, табл. 3.6).

Коэффициент сжимаемости χ характеризует относительное уменьшение объема при увеличении гидростатического давления на единицу (рис. 1.14). χ , как и α , обратно пропорционален силам связи. В обоих случаях происходит изменение межатомного расстояния по сравнению с межатомным расстоянием при $T = 0$ К, но не меняется взаиморасположение атомов. В некубических кристаллах необходимо учитывать анизотропию χ и α .

Температура плавления. Одна из наиболее часто используемых на практике для оценки прочности химической связи величин — температура плавления $T_{пл}$ вещества. Однако необходимо учитывать, что $T_{пл}$ характеризует не само по себе твердое состояние, а равновесие между твердым и жидким состояниями. Поэтому для близких по природе веществ можно применять $T_{пл}$ для оценки относительной прочности связей. Это в известной мере относится и к температуре сублимации, так как она также связана с двухфазным равновесием.

Механические параметры. Прочность химической связи коррелирует также с механическими параметрами, упругими модулями и прежде всего с модулем Юнга E , физический смысл которого ясен из закона Гука: $E = \sigma/\epsilon$, где σ — напряжение; ϵ — упругая деформация. Отсюда **модуль Юнга** представляет собой условную величину упругого напряжения, которое нужно было бы приложить для того, чтобы упругая деформация ϵ равнялась единице. Из механических характеристик с этой же целью иногда используют значения микротвердости¹ (глубину вдавливания в образец индентора).

Характеристики механических свойств, особенно твердость, очень чувствительны к наличию структурных дефектов: дислокаций, дислокационных субграниц, границ зерен, частиц вторых фаз и других неоднородностей. Поэтому значение твердости (даже микротвердости) ориентировочно позволяет оцени-

вать прочность связей в совершенных монокристаллах. Однако сравнение упругих модулей для оценки относительной прочности связи более надежно.

§ 6. Направленность и насыщаемость химических связей

Важное значение для понимания многих особенностей поведения веществ с разным типом химических связей имеют две характеристики: насыщаемость и направленность связей.

Насыщаемость связей характеризует способность веществ образовывать твердые растворы разного типа и разной концентрации. Реализация этой способности зависит в основном от двух факторов: химического и **размерного** (разница в атомных радиусах).

Химический фактор определяет главным образом способность вещества основы по-разному растворять в себе примеси. В металлах, где связи ненасыщены, это сказывается на том, как примеси изменяют число валентных электронов, участвующих в связях. Поэтому пределом образования растворов замещения в металлах и во многих металлических соединениях является заполнение валентными электронами зоны Бриллюэна (достижение предельной электронной концентрации). В свою очередь, это зависит от разности валентностей вещества основы и примеси.

В веществах с ковалентной (парной) связью последняя является насыщенной. В каждой связи вдоль ее направления могут участвовать только 2 электрона с противоположными спинами. Поэтому растворимость в них, как правило, мала, а в случае идеально ковалентных связей при $T \rightarrow 0$ должна приближаться к нулю. Реально с повышением температуры растворимость несколько повышается за счет двух факторов: роста энтропии и переброса малой доли электронов из валентной в запрещенную зону и соответствующего смещения уровня Ферми и плотности состояний вблизи потолка валентной зоны. В резуль-

¹ См. гл. 20.

тате при комнатной температуре становится возможной растворимость неизовалентных примесей в зависимости от ряда факторов (размерного и др.) до 10^{14} — 10^{20} ат. · см⁻³ (см. гл. 3). Что касается растворимости изовалентных примесей, не изменяющих числа валентных электронов, то она преимущественно зависит от размерного фактора. Поэтому растворимость Ge в Si близка к 100 %, тогда как растворимость углерода в кремнии не превышает при комнатной температуре $\sim 10^{18}$ — 10^{19} ат. · см⁻³.

Направленность связей определяет тип кристаллической решетки (форму элементарной ячейки), симметрию и компактность решетки (отношение объема, занимаемого атомами в элементарной ячейке, к объему самой элементарной ячейки). Главную роль и в данном случае играет характер химической связи. Если в веществе связи гомодесмические и электронная плотность изотропна, то каждый атом стремится окружить себя максимальным числом себе подобных атомов. Этими качествами обладает, например, ГЦК решетка с координационным числом $Z_k = 12$. Компактность такой решетки максимальна, для сфер одного размера она составляет 0,74.

Если связь гомодесмическая, но электронная плотность анизотропна, как это имеет место в решетке алмаза, у которого максимальная электронная плотность соответствует только направлению [110], но пронизывает всю решетку (тетраэдрическая связь), то решетка сохраняется кубической, но координационное число будет равно 4, а не 12, как в ГЦК решетке, а коэффициент компактности будет намного меньше, чем в ГЦК решетке: 0,34 вместо 0,74.

В решетке типа алмаза связи носят парный характер. Причем каждая пара атомов отдает на образование связи только по одному электрону, и эта пара электронов принадлежит только одному из четырех возможных направлений [110], т. е. связи носят строго на-

правленный характер. Решетка типа алмаза (кремния, германия) будет, таким образом, как бы рыхлой: приблизительно 2/3 объема элементарной ячейки свободны.

Таковыми же компактностью и координационным числом, как и у ГЦК решетки, обладают гексагональные компактные (ГК) решетки. Часть веществ с гомодесмическими связями имеет не ГЦК, а ОЦК решетку с меньшей компактностью (0,68 вместо 0,74). Особенно часто ОЦК решетки встречаются у высокотемпературных модификаций металлов, для которых характерна аллотропия. Объяснение этой интересной закономерности приведено в гл. 3.

Для ионных соединений с гомодесмическими связями на тип решетки влияет еще размерный фактор (см. гл. 3). Изотропными компактными связями обладают и вещества (в основном с ГЦК решетками) с ван-дер-ваальсовыми связями (см. гл. 3).

Особенно отчетливо направленность связи проявляется в веществах с гетеродесмическими связями в IVB—VIIB-подгруппах. В них реализуются 2 типа связи: ковалентная (sp^2 , sp^1) и ван-дер-ваальсова. В решетке графита (IVB) в плоскости базиса реализуется ковалентная связь (каждый атом отдает на ее образование 3 электрона), а 4-й электрон участвует в ван-дер-ваальсовой связи в направлении по нормали к базису. В итоге реализуется гексагональная решетка, в которой межатомное расстояние вдоль $\langle 0001 \rangle$ много больше, чем вдоль $\langle 1002 \rangle$. Вещества VB-подгруппы имеют тетрагональную решетку, образованную двухслойными пластинами. Между слоями одной пластины действуют ковалентные связи, а между пластинами — ван-дер-ваальсовы (ВдВ). В результате $R_{\text{ков}} \gg R_{\text{ВдВ}}$. В веществах VIB-подгрупп (sp^1 -связь) решетка гексагональная, вдоль оси с действуют цепочечные ковалентные связи, а между цепочками — связи Ван-дер-Ваальса. Решетка резко вытянута вдоль оси Z (подробнее см. гл. 3).

Глава 2

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ,
ДИЭЛЕКТРИКОВ И МЕТАЛЛОВ*

§ 1. Общие положения

Настоящая глава призвана облегчить понимание закономерностей влияния на свойства материалов различных факторов, рассматриваемых в последующих разделах учебника. Это необходимо для научно обоснованной разработки оптимальных состава и технологии получения и обработки материалов с заданными свойствами, а также приборов (устройств) на их основе. Оно важно еще и с другой точки зрения. Анализ изменения свойств материала при том или ином воздействии может служить для диагностических целей, давать ценную «обратную» информацию о природе и состоянии материала, поведении в нем примесей и дефектов.

Свойства материалов, представляющие практический интерес, настолько многообраз-

ны, что даже краткое рассмотрение их в рамках одного учебника вряд ли возможно. Поэтому в учебнике анализируются только свойства, наиболее важные для различного типа материалов, используемых в твердотельной электронике (табл. 2.1).

В общем случае свойства материалов зависят от трех характеристик: 1) природы химических связей; 2) химического состава и фазового состояния; 3) степени совершенства атомной структуры (типа и концентрации структурных дефектов).

Первые две характеристики одинаково значимы для всех свойств, а по степени влияния структурных дефектов все свойства следует разделить на две группы:

а) *структурно-нечувствительные*, зависимость которых от структурных дефектов очень мала или практически отсутствует (эти

Таблица 2.1. Основные свойства материалов, применяемых в полупроводниковой электронике

Класс свойств	Основные явления и процессы, характерные для данного класса свойств
Электрические	Типы носителей заряда. Особенности их движения и взаимодействия между собой и со средой, в которой они движутся
Электрооптические	Генерация и обнаружение оптических излучений, взаимодействие их со средой и различными полями, взаимопреобразование электрических и оптических сигналов
Электроакустические	Генерация и обнаружение акустических колебаний, взаимодействие их со средой и различными полями, преобразование электромагнитной энергии в энергию упругих волн
Магнитные	Различные виды магнетизма и их природа, взаимодействие магнитных моментов электронов между собой, а также с движущимися электрическими зарядами и средой
Тепловые	Тепловые колебания атомов (движение фононов), их взаимодействия между собой и со средой, тепловое расширение, термоэлектрические явления
Механические	Упругая и пластическая деформация, их механизм, особенности влияния на них разных типов химической связи и внешней среды, температуры, схемы деформации

* Глава о свойствах написана с таким расчетом, что студент должен к ней обращаться неоднократно по мере изучения курса. Вначале необходимо усвоить физическую суть данного свойства, смысл отдельных характеристик, их размерности и диапазон значений, в которых эти характеристики могут изменяться в материалах с разным типом связей. В дальнейшем при изучении природы химических связей, различных фазовых и структурных превращений следует в каждом отдельном случае возвращаться к материалу этой главы для закрепления понимания того, каким образом эти факторы влияют на то или иное свойство.

свойства определяются природой и прочностью химических связей);

б) **структурно-чувствительные**, которые в зависимости от типа и концентрации структурных дефектов могут меняться очень резко: у металлов на десятки и даже сотни процентов, у полупроводников и частично диэлектриков на несколько порядков по величине. Общим для всех структурно-чувствительных свойств является то, что эти свойства связаны с перемещением на расстояния, превышающие межатомные, частиц или квазичастиц — атомов, электронов, фононов и всякого рода границ: мало- и большеугловых границ зерен (кристаллитов), границ магнитных или электрических доменов и т. п.

§ 2. Электрические свойства

Носителями заряда являются электроны, дырки, ионы, электрически активные дефекты.

Из электрических свойств твердых тел рассмотрим наиболее важные.

Электропроводность

Электропроводность σ характеризует перенос (дрейф) электрических зарядов в веществе под действием внешнего электрического поля напряженностью E в направлении этого поля. Размерность удельной электропроводности (электропроводности) σ составляет сименс на метр (См/м) или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Величина, обратная σ , — **удельное электрическое сопротивление** ρ измеряется в $\text{Ом} \cdot \text{см}$.

Электропроводность может быть чисто электронной (у большинства металлов), чисто дырочной и смешанной, когда в электропроводности участвуют как электроны, так и дырки (у полупроводников), в ионных соединениях она может быть ионной и прыжковой. Ионная проводимость может быть катионной, анионной и смешанной.

В соответствии с законом Ома плотность электрического тока $\vec{j}$ в теле определяется уравнением

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (2.1)$$

Если в конденсированной фазе имеются носители заряда только одного знака (например, электроны в металлах), то плотность электрического тока можно выразить как

$$\vec{j} = en\vec{v}_d; \quad (2.2)$$

здесь e — заряд электрона, Кл; n — концентрация электронов, см^{-3} ; $\vec{v}_d$ — средняя скорость упорядоченного движения носителей заряда.

В свою очередь, $\vec{v}_d$ описывается формулой

$$\vec{v}_d = \mu \vec{E}, \quad (2.3)$$

где μ — **подвижность носителей заряда**, равная скорости направленного перемещения носителей заряда в поле единичной напряженности ($E = 1 \text{ В/см}$). Единица измерения подвижности — $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Из сопоставления формул (2.2) и (2.3) видно, что в условиях, когда присутствуют носители заряда только одного знака — электроны,

$$\sigma = en\mu_n, \quad (2.4)$$

где μ_n — подвижность электронов.

При изменении знака носителей заряда меняется и знак подвижности, поэтому значение σ не зависит от знака носителей заряда. В общем случае при наличии в материале носителей заряда разного рода (электронов, дырок, ионов) выражение для удельной электропроводности имеет вид

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum en_i \mu_i, \quad (2.5)$$

из которого следует, что вклад в электропроводность носителей данного типа зависит от их концентрации n_i и подвижности μ_i .

В изотропных веществах μ и σ — скалярные величины, а векторные величины $\vec{j}$ и $\vec{E}$ совпадают по направлению.

В анизотропных веществах, какими, как правило, являются вещества с гетеродесмическими связями (см. гл. 1), связь между векторами $\vec{j}$ и $\vec{E}$ более сложная: она описывает-

ся тензором второго ранга. Однако рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящего учебника.

В изотропном твердом теле, когда носителями заряда являются электроны и дырки (полупроводники), удельная электропроводность равна

$$\sigma = en\mu_n + er\mu_p, \quad (2.6)$$

где n и p — концентрация электронов и дырок; μ_p — подвижность дырок.

Диапазон значений удельной электропроводности различных веществ (от металлов до диэлектриков) огромен: почти 30 порядков по величине (рис. 2.1).

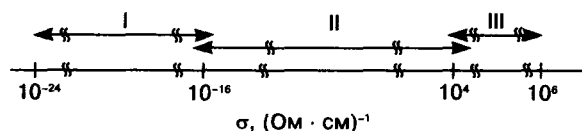


Рис. 2.1. Диапазоны изменения значений электропроводности для диэлектриков (I), полупроводников (II) и металлов (III)

Первоначально деление веществ на металлы, полупроводники и диэлектрики было основано на различии в величине σ (или ρ). Но установленные по этому правилу границы между указанными группами веществ оказались размыты. Дальнейшие исследования показали, что принципиальное различие между металлами, с одной стороны, и полупроводниками и диэлектриками — с другой, связаны не с абсолютной величиной σ , а с характером ее температурной зависимости (см. ниже).

В свою очередь, характер электропроводности в полупроводниках и диэлектриках определяется прежде всего типом химической связи. Вследствие преимущественно ионного характера связей в диэлектриках носители заряда, как правило, не перемещаются на большие расстояния, а под влиянием разных воздействий смещаются друг относительно друга на расстояния, несколько меньшие межатомных, существенно меняя при этом свойства диэлектриков.

Удельная электропроводность полупроводников. Как было показано выше, зависимость σ полупроводников от температуры T должна определяться зависимостями от температуры концентрации и подвижности носителей заряда (электронов, дырок). Рассмотрим эти зависимости применительно к невырожденным (в которых носители заряда подчиняются статистике Ферми—Дирака) полупроводникам и металлам, так как функция $\sigma = f(T)$ для них принципиально отличается от вида функции для вырожденных полупроводников.

Концентрации носителей заряда разных знаков в собственном (не содержащем электроактивных примесей) полупроводнике равны ($n_i = p_i$) и экспоненциально¹ зависят от температуры:

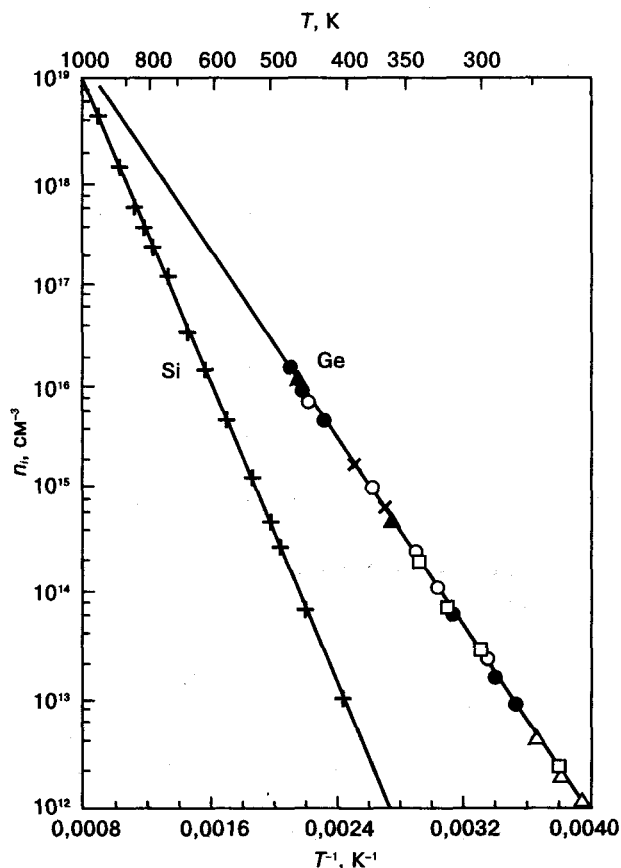


Рис. 2.2. Температурные зависимости концентрации электронов в нелегированных германии и кремнии

¹ Экспоненциальный характер температурной зависимости концентрации носителей заряда в собственном полупроводнике связан с тем, что для их образования необходимо затратить тепловую энергию для заброса электрона из валентной зоны в зону проводимости через запрещенную зону.

$$n_i = p_i = \sqrt{N_v N_c} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (2.7)$$

где n_i и p_i — концентрации электронов и дырок в собственном полупроводнике, см^{-3} ; N_c и N_v — плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, см^{-3} ; E_g — ширина запрещенной зоны, эВ; k — постоянная Больцмана, равная $8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К.

На рис. 2.2 приведены температурные зависимости собственной концентрации электронов в германии ($E_g = 0,8$ эВ) и кремнии ($E_g = 1,1$ эВ).

Величина подвижности носителей заряда (например, электронов) определяется следующей формулой:

$$\mu_n = \frac{e}{m^*} \frac{l}{v} = \frac{e}{m^*} \tau, \quad (2.8)$$

где m^* — эффективная масса электрона¹; v — тепловая скорость движения электрона; l — длина свободного пробега электрона (от соударения до соударения); τ — время свободного пробега электрона.

Величины μ_n и μ_p зависят от температуры и от наличия примесей. При низких температурах превалирует рассеяние носителей (например, электронов) на ионах примесей:

$$\mu_n \sim T^{3/2}, \quad (2.9)$$

а при высоких температурах — на тепловых колебаниях решетки:

$$\mu_n \sim T^{-3/2}. \quad (2.10)$$

Такой характер зависимости справедлив и для дырок.

Таким образом, σ , так же как и ρ полупроводников, характеризуется сложной температурной зависимостью, однако определяющей является температурная зависимость σ от концентрации электронов (дырок), и поэтому в целом удельная электропроводность невырожденного полупроводника с повышением температуры растет по закону, близкому к экспоненциальному.

Кроме электронной электропроводности, в которой участвуют электроны и дырки, следует различать еще отмеченную выше **ионную электропроводность**, осуществляемую дрейфом ионов. Существенной особенностью ионной электропроводности является то, что она сопровождается переносом вещества.

Удельная электропроводность диэлектриков. В диэлектриках электронная электропроводность наблюдается только при очень высоких напряжениях. В большинстве диэлектриков основным типом связи является ионная, соответственно электропроводность имеет, как правило, ионный характер. В некоторых веществах с ионной связью электронная проводимость является прыжковой. Смысл **прыжковой проводимости**, наблюдаемой, в частности, в ферритах (диэлектрических магнитных соединениях), можно пояснить на следующем примере. В феррите $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, содержащем ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , при протекании электрического тока получают развитие прыжковые процессы типа $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$.

Ионной электропроводностью обладают жидкие электролиты и ионные кристаллы (щелочно-галоидные и др.).

Некоторые особенности электропроводности металлов. В металлах концентрация электронов в общем случае не зависит (или очень слабо зависит) от температуры и по порядку величины близка к концентрации атомов в 1 см^3 (т. е. $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$). На характер температурной зависимости электропроводности влияет только температурная зависимость подвижности носителей заряда; в среднем интервале температур последняя в основном определяется рассеянием на фононах. В области низких температур подвижность носителей заряда (электронов) зависит от температуры сложным образом:

$$\mu_e \sim T^{-5}. \quad (2.11)$$

При очень низких температурах основное значение в процессах рассеяния носителей заряда приобретает рассеяние на примесных атомах и структурных дефектах (дислокациях).

¹ Под влиянием взаимодействия электронов проводимости с потенциальным полем решетки скорость их движения уменьшается так, как если бы электроны обладали большей массой, отсюда название «эффективная масса».

В общем случае удельное сопротивление металла всегда увеличивается с повышением температуры и описывается формулой (правило Матиссена)

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\phi}(T), \quad (2.12)$$

где ρ_0 — остаточное сопротивление, которое определяют путем экстраполяции графика $\rho(T)$ металлов к $T = 0$ К и которое, как отмечено выше, связано с рассеянием на примесных атомах и структурных дефектах; $\rho_{\phi}(T)$ — сопротивление, характеризующее рассеяние только на фононах (тепловых колебаниях) и усиливающееся с повышением температуры.

Роль различной природы материалов проявляется и в принципиально разном влиянии растворенных примесей на значение ρ . Из зависимости (2.6) следует, что возможности изменения ρ связаны с возможностями варьирования двух характеристик — концентрации носителей заряда и их подвижности.

В металлах и сплавах на их основе примеси изменяют концентрацию носителей заряда в пределах одного порядка (10^{22} — 10^{23} см $^{-3}$).

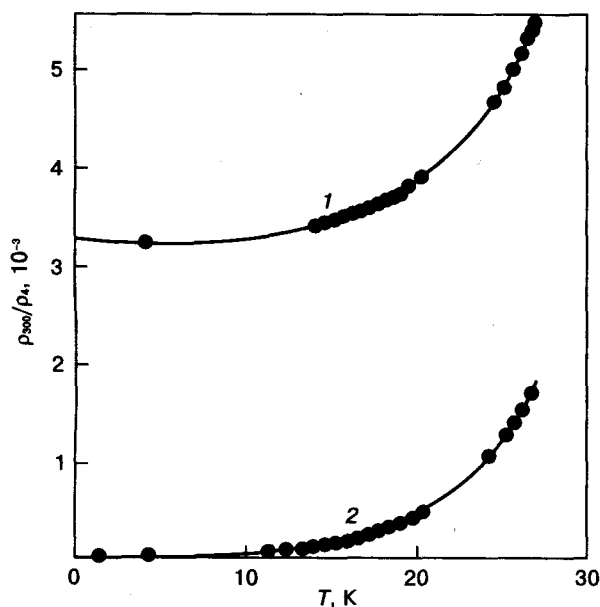


Рис. 2.3. Температурные зависимости относительно удельного электросопротивления вольфрама разной степени чистоты: 1 — вольфрам технической чистоты ($\rho_{300}/\rho_4 = 3,23 \cdot 10^{-3}$); 2 — вольфрам, очищенный зонной плавкой ($\rho_{300}/\rho_4 = 8 \cdot 10^{-8}$)

Подвижность же носителей заряда при введении примесей может снижаться на 2—3 порядка по величине вследствие искажений решетки, вызванных разностью атомных радиусов основы и примеси (*статические искажения*). Поэтому примеси всегда (при всех температурах) повышают ρ металлов.

Иное дело в полупроводниках и диэлектриках (ковалентно-ионные связи). В этом случае нужно, во-первых, учитывать валентность примеси: она или равна (*изовалентна*), или не равна (*неизовалентна*) валентности основы, и, во-вторых, характер ее растворимости. Изовалентные примеси, образуя раствор замещения, практически не изменяют концентрации носителей, неизовалентные же примеси в зависимости от их концентрации повышают концентрацию электронов (*донорная примесь*) или дырок (*акцепторная примесь*) очень сильно (до 5—7 порядков по величине). Что касается подвижности носителей заряда, то в полупроводниках примеси влияют на эту характеристику так же, как и в металлах, т. е. уменьшают ее независимо от валентности примеси.

При очень малых концентрациях примеси, когда чувствительность химических методов уже недостаточна, степень чистоты металла от примесей очень эффективно можно оценить из соотношения ρ данного металла при комнатной температуре (300 К) и при 4 К.

Различие ρ металлов при 300 и 4 К связано с тем, что при 300 К на удельное сопротивление металлов влияет сумма рассеяния электронов на тепловых колебаниях атомов (динамические искажения) и на статических искажениях, вызванных примесями, а при 4 К — только рассеяние на статических искажениях. Поэтому отношение ρ_{300}/ρ_4 для металлов тем больше, чем меньше примесей и, следовательно, чем чище металл. Для очень чистых металлов, например вольфрама (рис. 2.3), это отношение составляет $(4-5) \cdot 10^3$. К полупроводникам этот метод температурной зависимости ρ не применим, так как с понижением температуры результат от повышения подвижности вуалируется эффектом от уменьшения концентрации носителей заряда.

Диэлектрическая проницаемость и поляризация

Согласно закону Кулона, два свободных точечных заряда величиной e_1 и e_2 , находящихся в вакууме на расстоянии r друг от друга, взаимодействуют между собой с силой, равной

$$F = k \frac{e_1 e_2}{r^2}, \quad (2.13)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Если эти же два заряда взаимодействуют не в вакууме, а в однородном диэлектрике, то значение F уменьшается в ϵ раз:

$$F = k \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}, \quad (2.14)$$

где ϵ — **диэлектрическая проницаемость**, которая показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух свободных зарядов в диэлектрике слабее, чем в вакууме.

Поскольку ослабление взаимодействия происходит из-за экранизации свободных зарядов связанными, то диэлектрическая проницаемость характеризует поляризацию диэлектрика под воздействием электрического поля напряженностью E .

Напомним, что **поляризацией** называют превращение электрически нейтральной системы в систему, в которой центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают. Вследствие этого возникает дипольный момент, что и является признаком поляризации. Вектор дипольного момента единицы объема диэлектрика называют вектором поляризации P .

Связь между вектором поляризации, векторами напряженности электрического поля

в вакууме E и в диэлектрике D (вектор электрической индукции) в системе единиц СГСЕ имеет вид

$$D = E + 4\pi P = \epsilon E, \quad (2.15)$$

а в системе СИ

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 \epsilon E, \quad (2.16)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, или электрическая постоянная.

Диэлектрическая проницаемость связана с природой поляризации, которая, в свою очередь, зависит от характера химических связей в системе. В твердых телах различают электронную упругую, электронную тепловую, ионную упругую и спонтанную поляризации. Их смысл рассмотрен в гл. 3 и 6. Поляризация встречается не только в диэлектриках, но в них она наиболее распространена и определяющим образом влияет на их свойства (см. гл. 6).

На явлениях, связанных с диэлектрической проницаемостью и поляризацией вообще, основаны многообразные виды использования диэлектриков. Так, сильная зависимость ϵ от напряженности электрического поля лежит в основе использования диэлектриков в нелинейных конденсаторах (варикондах). Взаимосвязь электронной поляризации и упругой деформации используется в соответствующих диэлектриках в пьезотехнике и акустоэлектронике. Влияние диэлектрической проницаемости ϵ на показатель преломления электромагнитных волн ($n = \sqrt{\epsilon}$) используется в электрооптических приборах и т. д. (см. гл. 6).

В табл. 2.2 приведен диапазон значений диэлектрической проницаемости для некоторых твердых диэлектриков.

Таблица 2.2. Значения диэлектрической проницаемости для некоторых твердых диэлектриков

Диэлектрик	ϵ	Тип поляризации
Стекло	3—20	Электронная и ионная упругая
Ионные кристаллы	4—300	То же
Ионные кристаллы с дефектной структурой	600—3000	То же, плюс ионная тепловая
Сегнетоэлектрики	300—50000	Спонтанная
Титанат бария	1500	То же
Титанат бария—титанат кальция	1180	То же

§ 3. Тепловые свойства

Теплопроводность. Теплопроводность — это процесс распространения тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры тела.

Основной закон теплопроводности (закон Фурье) гласит, что плотность теплового потока Q пропорциональна градиенту температуры:

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (2.17)$$

где κ — коэффициент теплопроводности¹. В системе СИ размерность² κ составляет Вт/(м · К), но часто используют размерности Вт/(см · К) и кал/(см · с · К). Знак минус в (2.17) означает, что распространение тепла идет в сторону выравнивания градиента температуры (от более нагретого тела к менее нагретому).

В общем случае теплопроводность в твердых телах осуществляется по двум механизмам: переносом тепла носителями заряда (в основном электронами) и тепловыми колебаниями атомов решетки (фононами). Отсюда

$$\kappa_{\Sigma} = \kappa_e + \kappa_{\phi}, \quad (2.18)$$

где κ_e и κ_{ϕ} — электронная и фононная (решеточная) составляющие теплопроводности.

Вклад этих составляющих в диэлектриках, полупроводниках и металлах различен вследствие резко различающихся концентраций электронов в этих материалах и их температурных зависимостей.

Вклад κ_{ϕ} является решающим в условиях малого вклада κ_e , но очень сложно зависит от температуры, количества фононов и характера рассеяния ими тепла.

В диэлектриках, практически не имеющих свободных электронов, перенос тепла осуществляется только фононами. Для них

$$\kappa_{\Sigma} = Cvl, \quad (2.19)$$

где C — теплоемкость «газа» фононов; v — средняя скорость движения фононов, пример-

но равная скорости звука; l — средняя длина свободного пробега фононов, зависящая от того, на чем происходит рассеяние фононов: на других фононах, на дефектах структуры или на внешних гранях образца.

Вследствие этого температурная зависимость κ_{Σ} диэлектриков имеет вид кривой с максимумом (рис. 2.4, а); левая восходящая ветвь обусловлена увеличением с температурой числа фононов и значения l ($\kappa_{\phi} \approx T^3$), правая нисходящая ветвь связана с ослабляющимися фононным и другими видами рассеяния ($\kappa_{\phi} \approx T^{-5}$).

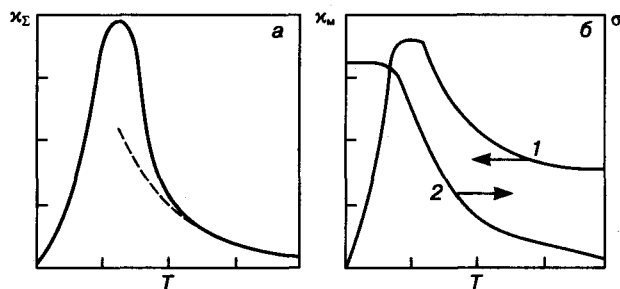


Рис. 2.4. Сравнительные температурные зависимости коэффициента теплопроводности κ диэлектриков (а) и металлов (б): 1 — $\kappa_{\Sigma}(T)$; 2 — $\sigma(T)$. σ — удельная электропроводность

В металлах (рис. 2.4, б) при очень низких температурах, несмотря на высокую концентрацию электронов и высокую электропроводность σ , $\kappa_e < \kappa_{\phi}$ вследствие электрон-фононного рассеяния. Как и в диэлектриках, κ_{Σ} растет пропорционально T . С повышением температуры до ~300 К κ_{Σ} снижается, но менее резко, чем σ ($\sim T^{-2}$ вместо T^{-5}), за счет переноса тепла электронами. При еще более высоких (рабочих) температурах $\kappa_e \gg \kappa_{\phi}$, и вкладом κ_{ϕ} можно пренебречь. Соотношение теплопроводности и электропроводности в широком интервале относительно высоких температур пропорционально T (закон Видемана—Франца):

$$\frac{\kappa_{\Sigma}}{\sigma} = \frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T. \quad (2.20)$$

Из приведенной зависимости следует, что поскольку для металлов $\sigma \approx 1/T$, а $\kappa \approx \sigma T$, то при относительно высоких температурах κ практически не меняется с температурой.

¹ В литературе коэффициент теплопроводности часто обозначают как λ .

В полупроводниках концентрация электронов проводимости значительно меньше, чем в металлах. Поэтому $\kappa_e \leq \kappa_{\text{ф}}$, и определяющая роль принадлежит решеточной составляющей. Вместе с тем необходимо различать два случая:

1. В полупроводниках, используемых в микроэлектронике, концентрация носителей заряда составляет $n \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В этих материалах при низких и умеренных температурах κ приближается к $\kappa_{\text{ф}}$.

2. В полупроводниках, применяемых в термоэлектрических преобразователях, в приборах солнечной энергетики и т. п., концентрация носителей заряда на 2—3 порядка выше. В этих случаях κ_e сравнима по величине с $\kappa_{\text{ф}}$. Следовательно, чем выше концентрация носителей в полупроводниках, тем слабее роль $\kappa_{\text{ф}}$.

Так, германий и важный термоэлектрический материал Bi_2Te_3 обладают следующими характеристиками (при 300 К):

	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\kappa_{\Sigma}, \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$	$\kappa_e, \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$	κ_e/κ_{Σ}
Ge (легированный)	1	0,60	$6,6 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}
Bi_2Te_3	10^2	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	0,28

Отсюда следует, что вклад κ_e в теплопроводность Bi_2Te_3 необходимо учитывать, тогда как в германии им можно пренебречь.

В зависимости от назначения приборов и условий их работы необходимо подбирать материал с соответствующей теплопроводностью. Значения коэффициентов теплопроводности некоторых веществ при температурах +20 °С и -270 °С приведены ниже:

$\kappa, \text{ Вт}/(\text{см} \cdot ^\circ\text{С}),$ при $T, ^\circ\text{С}$			$\kappa, \text{ Вт}/(\text{см} \cdot ^\circ\text{С}),$ при $T, ^\circ\text{С}$		
+20 °С	-270 °С		+20 °С	-270 °С	
C	1,14	—	W	—	34,0
Al	—	13,4	Pt	—	~3,0
Si	1,62	—	Au	—	15,0
Fe	—	5,61	Ru	1,08	—
Cu	—	10,0	Pd	0,76	—
As	0,36	—	Re	0,5	—
Ag	—	70,0	Нихром	0,2	—

Теплоемкость. Теплоемкость характеризует восприимчивость тела к нагреванию в конкрет-

ных термодинамических условиях (температура, давление) и определяется как отношение количества теплоты ΔQ , сообщенной телу при данном повышении температуры ΔT . Точнее — это отношение количества теплоты, поглощаемой телом при бесконечно малом изменении его температуры, к этому изменению:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad \text{при } \Delta T \rightarrow 0. \quad (2.21)$$

Теплоемкость всегда положительна и при низких температурах ($T \rightarrow 0 \text{ К}$) стремится к нулю (табл. 2.3).

Теплоемкость тела зависит от условий нагревания. Чаще всего приходится пользоваться теплоемкостью при нагревании в условиях постоянного давления C_p , а также — теплоемкостью при нагревании с сохранением постоянного объема C_v . В случае нагревания при постоянном давлении часть теплоты идет на работу, затрачиваемую на расширение тела, а часть — на увеличение его внутренней энергии. При нагревании при постоянном объеме вся теплота расходуется на увеличение внутренней энергии. Поэтому C_p всегда больше C_v . Они связаны соотношением

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 TV}{g}, \quad (2.22)$$

где β — температурный коэффициент объемного расширения; g — изотермическая сжимаемость вещества.

Определению теплоемкости, пригодному для любых систем и процессов, служит выражение

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T}, \quad (2.23)$$

где S — энтропия системы.

Когда речь идет об изменении температуры единицы массы вещества, теплоемкость называют удельной, одного моля — молярной, единицы объема — объемной. Единицами теплоемкости служат соответственно $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$.

В твердых кристаллических телах тепловое движение атомов представляет собой ма-

лые колебания (на расстояния меньше межатомных) вокруг узлов кристаллической решетки; с ним связана **решеточная** составляющая теплоемкости. При низких температурах эта составляющая пропорциональна кубу абсолютной температуры. Амплитуда колебаний тем больше, чем выше температура тела, но всегда меньше межатомных расстояний. Когда амплитуда превышает некоторую критическую величину, решетка разрушается — начинается плавление. При $T = 0$ К атомы совершают только нулевые колебания малой энергии.

Таблица 2.3. Теплоемкость некоторых элементов при различных температурах и нормальном давлении

Элемент	C_p , Дж/(моль · К)				
	20 К	250 К	600 К	1000 К	1500 К
Al	0,230	23,25	28,12	29,30	—
Au	3,210	24,92	26,78	28,87	29,30
Co	0,280	23,93	30,00	37,20	40,20
Cu	0,480	23,93	26,40	28,91	31,40
α -Fe	0,220	23,56	—	57,74	43,29
Ni	0,340	24,40	31,64	32,64	36,46
Si	—	18,24	24,40	26,10	—
V	—	23,56	27,50	30,50	36,60
Al ₂ O ₃ (корунд)	0,076	67,10	112,50	124,74	—
Fe ₃ C	—	101,50	114,70	119,70	126,00
SiC	—	22,07	41,34	48,62	55,61
SiO ₂ (кварц)	1,000	39,33	64,39	68,41	72,47
ZnS	1,670	43,26	52,38	55,18	—

Силы, которые стремятся удержать атомы в положении равновесия, обратно пропорциональны их относительному смещению. Кристалл рассматривается как совокупность частиц (атомов), связанных упругими силами. Это представление называют **гармоническим приближением**, а колебания — **гармоническими**, взаимосогласованными. В таком состоянии в кристалле могут распространяться упругие волны разной длины. Большие длины волн соответствуют малым частотам. Это имеет место при повышенных температурах. Колебания становятся **ангармоничными**.

При больших частотах (низких температурах) начинают сказываться дискретность атомной структуры кристалла и проявляться квантовые эффекты. Энергия тепловых колебаний становится квантованной. Кванты энер-

гии тепловых упругих колебаний названы **фононами**. Энергия фонона (квазичастицы) равна $\hbar\omega$ (ω — частота колебаний). Термические колебания кристаллической решетки поэтому следует рассматривать как результат термического возбуждения фононов.

Максимальный квант энергии $\hbar\omega_d$, способный возбуждать колебания решетки, равен

$$\hbar\omega_d = k\Theta_d, \quad (2.24)$$

где Θ_d — дебаевская (характеристическая) температура, зависящая от упругих постоянных решетки; ω_d — предельная частота упругих колебаний решетки (дебаевская частота), определяемая по формуле

$$\omega_d = \bar{c}(6\pi^2 n)^{1/3}, \quad (2.25)$$

в которой $\bar{c}$ — усредненная скорость звука в твердом теле; n — число атомов в единице объема.

При $T \gg \Theta_d$ теплоемкость описывается законами статистической механики, при $T \ll \Theta_d$ — законами квантовой статистики.

У металлов определенный вклад в теплоемкость дают также и электроны проводимости. У простых металлов их вклад становится существенным при очень низких температурах, когда вклад решеточной составляющей очень мал. В переходных металлах и их со-

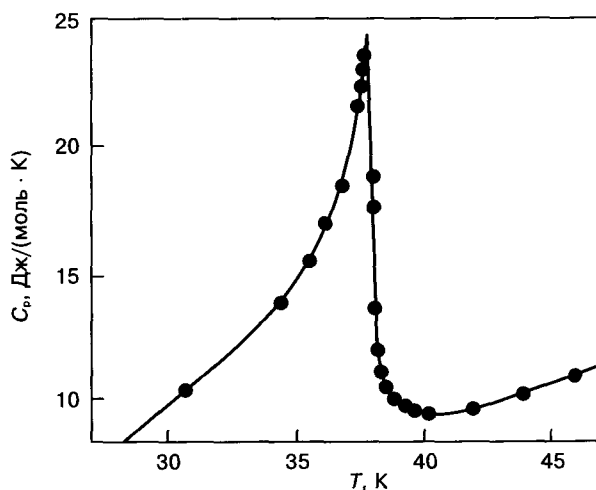


Рис. 2.5. Температурная зависимость теплоемкости CoF_2 вблизи антиферромагнитного перехода

единениях, особенно у тех, энергии ns -, $(n-1)d$ - и $(n-2)f$ -электронов которых мало различаются (например, Fe, Co, Ni, CoFe_2), при повышенных температурах вблизи ферромагнитного перехода количество электронов проводимости, участвующих в связях, резко возрастает, их вклад становится существенным (рис. 2.5).

Тепловое расширение. Тепловое расширение — изменение размеров тела в процессе его нагревания, вызванное ангармонизмом тепловых колебаний атомов.

Обычно тепловое расширение твердых тел характеризуют с помощью изобарного (при постоянном давлении P) **коэффициента** объемного β или линейного α **теплового расширения** (КТР).

В общем случае в твердых телах КТР зависит от прочности химической связи: его значение тем больше, чем слабее связь. Поэтому КТР может быть использован для относительной оценки этой связи.

Для кристаллов средней и низшей симметрии, особенно для тел с гетеродесмическими связями (например, графит), КТР является величиной анизотропной. Он больше в направлении, где силы связи слабее, и меньше — где они сильнее.

Особо важную роль играет разница значений КТР разных материалов в многослойных тонкопленочных композициях, какими по существу являются все устройства микроэлектроники. Большое различие в значениях КТР разных слоев может вызвать макронапряжения (см. гл. 20), которые, в свою очередь, могут привести к изгибу всей композиции, образованию в ней дефектов (дислокаций, трещин).

Большие градиенты температур в слитках монокристаллов при их охлаждении, возрастающие со скоростью охлаждения, диаметром слитка и др., обуславливают различное изменение объемов в разных макрообъемах слитков. Это также вызывает возникновение напряжений, которые могут привести к дефектообразованию в слитках и даже их разрушению.

Ниже приведены значения КТР (α) для некоторых материалов, широко используемых в электронной технике при температурах вблизи 20 °C:

Металл	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Полупроводники и диэлектрики	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
Al	26	Si	2,5
Au	14	Ge	6,69
Mo	5	C:	
W	4,3	алмаз	1,2
Cu	16,8	графит ($\parallel$ оси C)	7,9
Латунь	18,9	SiO_2 (кварц):	
Сталь	10,5	$\parallel [0001]$	7,8
		$\perp [0001]$	14,1
		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	5,5
		GaAs	6,67

Термоэлектрические явления. К термоэлектрическим относится группа физических явлений (явления Зеебека, Пельтье и Томсона), природа которых обусловлена наличием взаимосвязи между тепловыми и электрическими процессами в проводниках электричества.

Все термоэлектрические явления обусловлены нарушением теплового равновесия в цепи, т. е. наличием температурного градиента, что вызывает появление электродвижущей силы (термоЭДС) в цепи из разных материалов, контакты между которыми имеют различную температуру. При этом электроны на горячем конце приобретают более высокую энергию и скорость, чем на холодном конце. Если образец является полупроводником, то в дополнение к этому концентрация свободных электронов на горячем конце будет больше, чем на холодном. Такого дополнительного явления нет в металлах, у которых концентрация свободных электронов практически не зависит от температуры. Вдоль проводника возникает поток электронов от горячего конца к холодному. На холодном конце скапливается отрицательный заряд, на горячем — положительный. Возникшая разность потенциалов и создает объемную термоЭДС. Из сказанного ясно, что в полупроводниках она больше, чем в металлах¹.

¹ Относительно недавно (1953 г.) был открыт еще один источник термоЭДС — увлечение электронов фононами. При наличии градиента температур возникает и градиент фононов, которые при движении от горячего спая к холодному, сталкиваясь с электронами, увлекают их за собой.

В дырочном полупроводнике на холодном конце скапливаются положительно заряженные дырки, на горячем — электроны.

Если цепь образована из разных материалов и места контактов поддерживаются при разных температурах, то разность контактных потенциалов дает свой вклад в термоЭДС. В случае, когда цепь состоит из двух полупроводников n - и p -типа проводимости, термоЭДС суммируется и становится особенно большой по сравнению с термоЭДС металлов.

Цепь, состоящую из двух разных проводников, называют **термоэлементом** или **термопарой**.

Значение термоЭДС зависит, таким образом, от температур горячего T_r и холодного T_x спаев и от материала проводников. В относительно небольшом интервале температур (0—100 °C) величина термоЭДС E определяется как $E = \alpha(T_r - T_x)$, где α — коэффициент термоЭДС (**коэффициент Зеебека**, впервые открывшего описанное явление). Его размерность — мкВ/К.

В цепи из одного материала термоЭДС зависит только от градиента температур. Для металлов она невелика, а для некоторых близка или равна нулю. Металлом с нулевой термоЭДС является свинец, поэтому принято оценивать значения термоЭДС различных материалов по отношению к свинцу.

Ниже приведены значения коэффициента термоЭДС для разных материалов. Знак «+» указывает на то, что ток течет от свинца к материалу, знак «-» — от материала к свинцу (электроны в обратном направлении):

Металлы	α , мкВ/К	Полупроводники	α , мкВ/К
Sb	+43	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (n -тип)	-175
Хромель (Cr — 23 % (ат.), Al — 5 % (ат.), Fe — ост.)	+24	$\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ (p -тип)	+175
Bi	-68	Te	+300
Константан (Ni — 40 % (ат.), Mn — 1,5 % (ат.), Cu — ост.)	-38		

Пельтье обнаружил явление, обратное эффекту Зеебека. Он установил, что при про-

хождении тока в цепи из различных проводников в местах контактов выделяется или поглощается, в зависимости от направления тока, некоторое количество тепла Q_p (в дополнение к теплоте Джоуля), пропорциональное количеству электричества, протекающего через контакт, и некоторому коэффициенту, зависящему от природы материалов, находящихся в контакте. Этот коэффициент назван **коэффициентом Пельтье**.

Оба рассмотренных явления нашли широкое применение в практических целях. Эффект Зеебека лежит в основе способа получе-

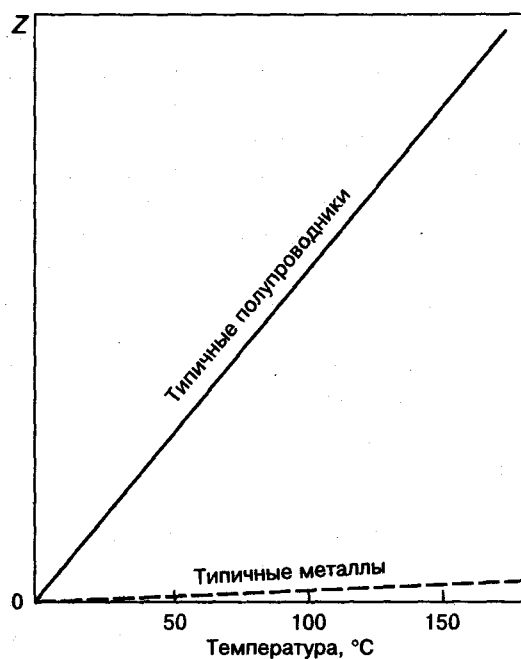


Рис. 2.6. Сравнительная термоэлектрическая эффективность полупроводников и металлов (схема)

ния электричества в автономных условиях (маяки, морские буи и т. п.), эффект Пельтье используется в охлаждающих и других устройствах.

Эффективность этого использования в первую очередь связана с тремя характеристиками материалов: σ , α , κ . Это от-

ражает предложенная А. Ф. Иоффе зависимость эффективности Z устройств, термоге-

нерирующих электрический ток, и охлаждающих термоэлементов:

$$Z = \alpha^2 \frac{\sigma}{\chi}. \quad (2.26)$$

На рис. 2.6 представлена качественная зависимость Z от вида материала, из которой видно, что эффективность полупроводниковых термоэлементов намного превышает эффективность термоэлементов из металлических материалов.

§ 4. Оптические свойства

К оптическим свойствам относятся свойства, связанные с взаимодействием оптического излучения со средой. Оптическое излучение представляет собой электромагнитные волны ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов. На этом взаимодействии основаны генерация и обнаружение оптического излучения, а также его разнообразное применение в очень важных научных и практических областях, в частности в современной электронике.

Различным диапазонам длин волн λ и частот колебаний ν в спектре соответствуют разные энергии фотонов $h\nu$, которые определяются как $h\nu = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$, где ε_1 и ε_2 — энергии уровней в системе, между которыми происходит переход.

В табл. 2.4 приведены диапазоны значений характеристик энергии фотонов ($h\nu = kT$) для указанных трех видов оптического излучения.

Таблица 2.4. Характеристики видов оптического излучения

Излучение	λ , мкм	ν , с^{-1}	$h\nu$, эВ	T , К
Инфракрасное	10^3 —0,74	$3,0 \cdot 10^{11}$ — $4,0 \cdot 10^{14}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$ —1,7	14 — $2,0 \cdot 10^4$
Видимое	0,74—0,40	$4,0 \cdot 10^{14}$ — $7,5 \cdot 10^{14}$	1,7—3,1	$2,0 \cdot 10^4$ — $3,6 \cdot 10^7$
Ультрафиолетовое	0,40— 10^{-3}	$7,5 \cdot 10^{14}$ — $3,0 \cdot 10^{16}$	3,1—125,0	$3,6 \cdot 10^7$ — $1,0 \cdot 10^{10}$

Ниже рассмотрены наиболее важные оптические явления.

Поглощение. При прохождении оптического излучения через среду происходит его поглощение — уменьшение интенсивности (уменьшение числа фотонов). Количественно

этот эффект описывается законом Бугера—Ламберта:

$$I = I_0 \exp(-k_\lambda l), \quad (2.27)$$

где I и I_0 — интенсивность прошедшего через среду и падающего лучей; l — толщина поглощающей среды, см; k_λ — коэффициент поглощения, см^{-1} , который зависит от λ и природы среды.

Зависимость k_λ от λ в общем случае определяет спектр излучения среды и связана с ее природой и знаком изменения энергии. Различают спектры испускания и поглощения. **Спектры испускания** возникают при квантовых переходах частиц с высокоэнергетических уровней на уровни с более низкой энергией, **спектры поглощения** — наоборот.

При прохождении излучения через среду, состоящую из изолированных атомов, энергия излучения расходуется на возбуждение атомов — переброс электронов с оболочек или орбиталей, близких к ядру, на более удаленные. Разница этих энергий строго дискретна и различна для разных веществ. Поэтому спектры поглощения являются линейными. Зависимость k_λ от λ имеет вид узких линий, т. е. приходится на узкий интервал длин волн (сотые—тысячные доли нанометра).

Спектр поглощения молекулами определяется переходами электронов, а также частотой и характером колебаний молекул и приходится на более широкий интервал длин волн (десятые доли нанометра) и является поэтому полосчатым.

Если поглощение вызывается примесями, растворенными в практически непоглощающей среде, то величина k_λ зависит от концентрации примеси.

Спектр поглощения твердых и жидких тел является сплошным (непрерывным) и широ-

ким (сотни и тысячи нанометров) вследствие того, что энергия, переданная излучением одной частице, очень быстро передается в твердом теле всему коллективу частиц. Аналогичный вид имеют и спектры испускания.

При тепловом излучении твердых и жидких тел спектр испускания также является сплошным. Положение максимума такого спектра приходится на тем меньшую длину волны, чем выше температура.

Коэффициент k_λ для полупроводников и частот (длин волн) видимого спектра имеет значение порядка 10^5 см^{-1} . С увеличением длины волны k_λ уменьшается и в инфракрасной области спектра тонкие (порядка единицы микрометров) пластины полупроводников становятся прозрачными.

Поглощение инфракрасного излучения в полупроводниках вызвано одной или несколькими причинами: 1) «забросом» электронов из валентной зоны в зону проводимости; 2) внутривалентными переходами; 3) колебаниями решетки; 4) примесями.

В зависимости от типа полупроводника каждый из перечисленных выше механизмов проявляется с разной эффективностью в разных диапазонах длин волн.

В качестве примера рассмотрим $k_\lambda(\lambda)$ для кремния р-типа при 300 К. Максимум k_λ в районе 1 мкм связан с собственным поглощением, небольшие максимумы в интервале 6—8 мкм — с возбуждением колебаний решетки, а большой максимум при $\lambda = 9 \text{ мкм}$ — с возбуждением колебаний растворенного в кремнии кислорода. Последний факт хорошо известен и широко используется для определения концентрации кислорода, растворенного в кремнии.

Если свет, падающий на полупроводник, вызывает собственное поглощение или примесное, связанное с ионизацией примеси и забросом электронов, то в обоих случаях в зоне проводимости число носителей электропроводности возрастает — так называемый **фотозффект**.

В световых пучках небольшой интенсивности I_0 коэффициент k_λ не зависит от I_0 . Если же исходная интенсивность очень велика, то большая доля поглощающих частиц, перейдя

в возбужденное состояние, может оставаться в нем сравнительно долго. Тогда они теряют способность к дальнейшему поглощению излучения. В этом случае k_λ становится функцией интенсивности, а поглощение света — нелинейным.

Нелинейность оптических явлений под воздействием излучений высокой интенсивности приобрела важное практическое значение. Она привела к созданию оптических квантовых генераторов излучения (лазеров) и стимулировала появление нового раздела оптики — **силовой оптики**, посвященной изучению и использованию воздействия на твердые тела интенсивных потоков силового излучения: лучевой прочности и обработки материалов (сварка, резка, получение микроотверстий, изготовление элементов микроэлектроники...).

Люминесценция. После перевода атомов, молекул в возбужденное состояние под влиянием тех или иных воздействий происходит обратный процесс перехода в невозбужденное состояние. Одним из вариантов такого обратного перехода является процесс **люминесценции**, под которым понимают возникновение дискретного по длине волны оптического излучения, избыточного над тепловым и продолжающегося в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний.

Люминесценция не может реализоваться в среде, предварительно подвергнутой очень сильному внешнему воздействию (например, нагреву на высокие температуры) или не обладающей дискретным энергетическим спектром. Поэтому металлы, для валентных электронов которых характерен квазинепрерывный энергетический спектр, не люминесцируют. Твердые и жидкие тела, способные люминесцировать под действием разного рода возбуждений, называют **люминофорами**.

По механизму возбуждения различают фото-, радиационную и электролюминесценцию, что соответствует возбуждению среды светом, проникающей радиацией всех видов и электрическими полями соответственно.

Элементарный акт люминесценции состоит из поглощения энергии с переходом атома (молекулы) с основного уровня энергии 1

(рис. 2.7) на уровень 3 и последующих переходов: безызлучательного $3 \rightarrow 2$ (энергия при этом передается колебаниям решетки, т. е. переходит в теплоту) и излучательного $2 \rightarrow 1$ (энергия выделяется в виде фотона $h\nu$).

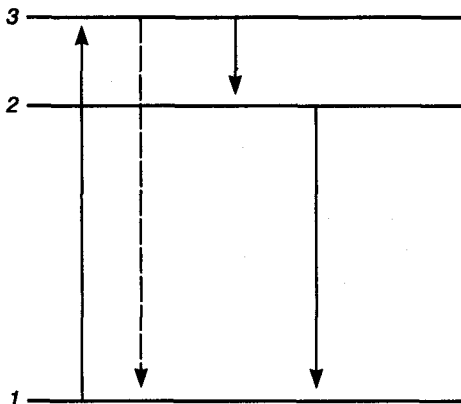


Рис. 2.7. Схема элементарного акта люминесценции: 1, 3 — основной и возбужденный уровни энергии соответственно; 2 — уровень излучения

Различают несколько видов люминесценции в зависимости от элементарных процессов ее протекания. Если люминесценция реализуется непосредственно переходом $3 \rightarrow 1$, ее называют **резонансной** (рис. 2.8, а).

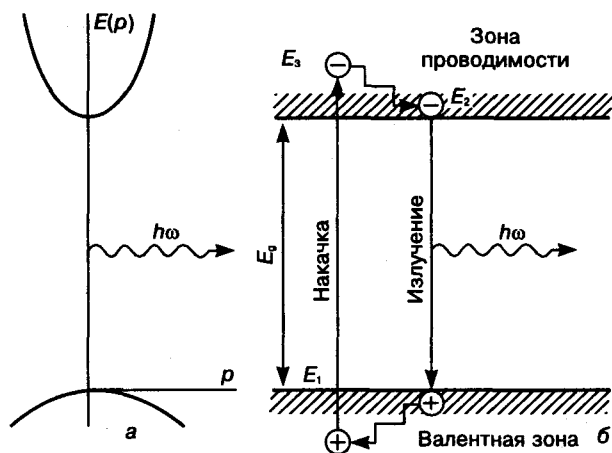


Рис. 2.8. Схемы прямозонных переходов (а) и действия квантовых оптических генераторов (б)

Спонтанная люминесценция связана с переходом $2 \rightarrow 1$ для случая, когда уровень 2 принадлежит частице, поглотившей энергию возбуждения (такую частицу называют **центром люминесценции**).

Если в результате люминесценции произошла рекомбинация, например, электрона и дырки или электрона и иона, то люминесценцию называют **рекомбинационной**.

Важными характеристиками люминесценции являются: 1) квантовый выход — отношение числа испущенных квантов к числу поглощенных; 2) кинетика люминесценции, т. е. зависимость свечения от времени; 3) отношение интенсивности возбуждающего излучения к интенсивности возбужденного излучения.

Кинетика затухания резонансной люминесценции при малой интенсивности возбуждения носит экспоненциальный характер:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.28)$$

где τ — время жизни на уровне возбуждения; t — длительность свечения.

При большой интенсивности возбуждения наблюдается отклонение от экспоненциального закона затухания, вызванное процессами **вынужденного излучения (сверхлюминесценции)**. Последнее имеет место тогда, когда с помощью специальных способов число возбужденных частиц на верхнем уровне оказывается больше, чем на нижнем — так называемая **инверсия населенностей**. Тогда каждый фотон из падающего излучения имеет большую вероятность индуцировать испускание точно такого же фотона, чем быть поглощенным самому.

Этот случай люминесценции лежит в основе действия лазеров (оптических квантовых генераторов). Одной из наиболее распространенных сред для твердотельных лазеров является рубин (корунд Al_2O_3), содержащий в качестве активной примеси, растворенной по принципу замещения, 0,05 % ионов хрома Cr^{3+} . Такой лазер относится к полупроводниковым. В этом типе лазеров используют переходы между разрешенными энергетическими уровнями, создаваемыми ионами примеси внутри запрещенной зоны основной среды (см. гл. 6).

В таком веществе поглощение света (синей и зеленой области его спектра: $\lambda \approx 0,7$ мкм) переводит ионы Cr^{3+} из основного состояния E_1 в возбужденное состояние E_3 (см. рис. 2.8, б).

Эта накачка осуществляется с помощью импульсных неоновых ламп. Состояние E_3 образует две широкие полосы. За время $\sim 10^{-8}$ с совершается безызлучательный переход ионов с уровня E_3 на уровень E_2 . Избыток энергии при этом передается колебаниям решетки. Когда в состоянии, отвечающее уровню E_2 , переходит с уровня E_3 более половины ионов хрома (время $\sim 10^{-3}$ с), достигается пороговое значение инверсии и возникает режим генерации вынужденного оптического когерентного излучения, лежащего в основе действия лазеров.

Для усиления мощности (яркости) вынужденного испускания света используют обратную связь, осуществляемую за счет применения комбинации отражателей (например, зеркал). В результате электромагнитная волна, испущенная частицами инвертированной среды, многократно вызывает в этой среде новые акты вынужденного излучения точно таких же длин волн. Как следствие, возрастает яркость излучения, сужается спектр, несколько возрастает когерентность. Это и обеспечивает значительное превышение числа атомов на верхнем уровне по сравнению с нижним, т. е. так называемую инверсную населенность (см. выше).

Изучение физических параметров поглощения света и люминесценции позволяет получать информацию о зонной структуре полупроводников, об энергетическом состоянии примесей и др.

С явлениями поглощения излучения и создания возбужденного состояния связаны способы преобразования энергии различного вида излучений в другие виды энергии. Особое значение имеют разнообразные фотоприемники и фотопреобразователи, в которых излучение (ультрафиолетовое — УФ, видимое, инфракрасное — ИК) вызывает появление тока или напряжения. Широкое применение находят фотоэлектрические приемники, регистрирующие излучение строго определенной длины волны.

На основе ИК-излучения создаются приборы ночного видения, позволяющие при облучении объектов этим излучением от специальных источников вести наблюдение в полной темноте и пеленгацию объектов по их соб-

ственному ИК-излучению. ИК-лазеры используют для наземной и космической связи и т. д. В тепловых приемниках ИК-излучение вызывает повышение температуры.

Поляризация света. В каждом единичном акте излучения отдельно взятым элементарным излучателем испускаемый свет поляризован, т. е. обладает поперечной анизотропией, связанной с наличием выделенных направлений — взаимно перпендикулярных векторов напряженности электрического E и магнитного H полей. Эти векторы лежат в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения света. Поскольку E и H взаимно перпендикулярны, то для описания поляризации достаточно знать поведение одного из них. Обычно выбирают вектор E .

У макроскопических источников света, состоящих из огромного числа излучателей, векторы E отдельных частиц распределены в каждый момент времени хаотично. Такое излучение является **неполяризованным**.

Если же под влиянием каких-либо воздействий две взаимно перпендикулярные компоненты E (E_x и E_y) совершают колебания с постоянной во времени разностью фаз, то свет будет полностью **поляризованным**.

С квантовых позиций поляризация света связана с одинаковым спиновым состоянием всех фотонов, образующих световой поток. Видов полной и частичной поляризации очень много. Они возникают при разных физических воздействиях: при прохождении через анизотропную среду, двойном лучепреломлении, дифракции на ультразвуке, воздействии сильных магнитных и электрических полей. Поляризованным является большинство видов лазерного излучения.

Использование различных видов воздействия на поляризацию света лежит в основе диагностики оптически анизотропных кристаллов и сред, окрашивания поляризованного пучка белого света, изучения кристаллохимической и магнитной структуры твердых тел, а также исследования напряжений в прозрачных средах.

Для регистрации излучения строго определенной длины волны из широкого спектра излучения от ИК до УФ нужны полупровод-

никовые материалы и легирующие примеси, точно отвечающие ряду требований. Одно из основных требований — ширина запрещенной зоны должна находиться в определенном широком диапазоне значений. Это требование может быть удовлетворено только за счет образования твердых растворов полупроводников с разной шириной запрещенной зоны, хорошо растворимых друг в друге. Так, за счет твердых растворов Si—Ge, неограниченно растворимых друг в друге, можно в принципе получить материал с любой E_g в пределах от 0,68 (Ge) до 1,1 эВ (Si). Особый интерес представляют твердые растворы полупроводниковых соединений. Например, система двух соединений GaSb—InAs позволяет создать ряд твердых растворов $Ga_{1-x}In_xSb_yAs_{1-y}$ с $E_g = 0,6096 + 0,5662x$ эВ. Эти возможности необычайно расширяются, если использовать растворы из четырех и более соединений. Важно, что таким путем можно получить материалы не только с заданной E_g , но и с другими необходимыми параметрами: периодом решетки, КТР и т. д.

В последнее время внимание материаловедов привлекли соединения класса $A^{III}B^V$ на основе широкозонных нитридов (GaN, AlN, ...), твердых растворов и гетерокомпозиций. Нитридные соединения $A^{III}B^V$ кристаллизуются в решетку типа вюрцита, в отличие от алмазоподобных решеток у большинства $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, GaP, ...). На основе гетерокомпозиций указанных нитридов в последние годы бурно расширяется производство и применение светодиодов голубого и зеленого свечения, с высокой яркостью, мощностью и длительным сроком службы.

Отражение и преломление. С взаимодействием оптического излучения со средой связаны также явления отражения и преломления лучей. На характер отражения излучения существенно влияют размеры неровностей на границе раздела и степень упорядоченности в расположении этих неровностей. Если неровности малы по сравнению с длиной волны λ (шероховатая поверхность) и расположены беспорядочно, то отражение носит диффузный (рассеянный) характер. Если же неровности расположены упорядоченно, то

характер отражения близок к отражению от дифракционной решетки.

Отражение сопровождается также преломлением света, которое хорошо известно из школьного курса физики.

Прозрачность. Практически важной характеристикой среды, используемой в диагностике ряда материалов, в том числе полупроводников, является ее прозрачность, под которой понимают отношение потока излучения, прошедшего в среде без изменения направления пути, принимаемый за единицу, к потоку, вошедшему в эту среду в виде параллельного пучка. Прозрачность зависит от длины волны излучения.

Многие вещества, прозрачные для видимого света, оказываются непрозрачными для ИК-излучения и наоборот. Например, германий и кремний, непрозрачные в видимом диапазоне длин волн, прозрачны для ИК-света.

На рис. 2.9 приведены зависимости положения края полосы пропускания (поглощения) ИК-света от длины волны для трех полупроводниковых материалов, отличающихся друг от друга шириной запрещенной зоны.

Модуляция света. Различные характеристики оптического излучения — интенсивность, частоту фазы, поляризованность и др. — можно модулировать (изменять) во времени. Модуляцию света можно осуществлять многими способами. Простейший из них — использование различного вида механических прерывателей. Но наибольшие возможности дает использование физических эффектов:

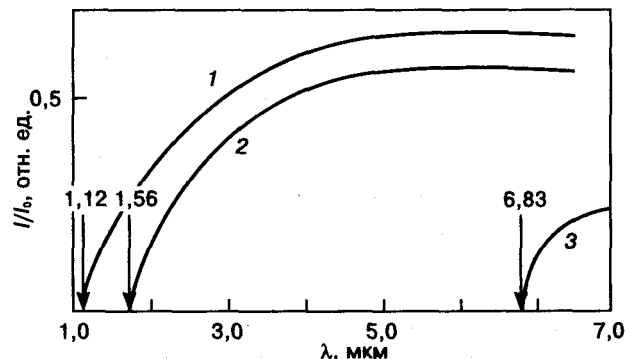


Рис. 2.9. Зависимости края полосы поглощения ИК-света от длины волны излучения при $T = 300$ К для Si (1), Ge (2) и InSb (3) с различной шириной запрещенной зоны E_g , эВ: 1 — 1,10; 2 — 0,80; 3 — 0,18

электрооптических, магнитооптических, упругооптических, сопровождающих распространение световых потоков в разных условиях и средах.

Модуляция света находит широкое применение в оптической связи и технике передачи информации с помощью оптических сигналов, в вычислительной технике, для формирования световых потоков с определенными световыми параметрами. Важное значение приобрело управление когерентным излучением за счет изменения параметров лазера.

§ 5. Акустические свойства

К акустическим свойствам относятся свойства, связанные с генерацией, обнаружением и различными видами взаимодействия со средой упругих колебаний (волн) от самых низких (практически от долей Гц) до предельно высоких (10^{11} — 10^{13} Гц) частот.

Диапазон частот от 16 до 20 кГц относится к волнам, улавливаемым органами слуха человека, диапазон ниже 16 Гц — к инфразвуку, выше 20 кГц — к ультразвуку, высокочастотный диапазон 10^{12} — 10^{13} Гц — к гиперзвуку.

Изучение акустических свойств и явлений, связанных с упругими колебаниями, начавшись примерно в VI в. до н. э. как учение о звуке (упругих волнах, воспринимаемых человеческим ухом), развивалось позднее как раздел механики в теории упругости.

По мере совершенствования техники, расширения диапазона получаемых и используемых длин волн и интенсивности упругих колебаний возникали и приобретали значение все новые задачи: изучение скорости распространения звука в разных средах, механизмов и закономерностей преобразования звуковых сигналов в электромагнитные, использование звука в целях локации и зондирования и др. Появление волн большой интенсивности (взрывные волны и т. п.) инициировало развитие **нелинейной акустики**, учитывающей изменение проводящей среды при акустическом воздействии. В этих условиях дифракция волн и рассеяние звука становятся зависимыми не только от частоты и скорости

звуковой волны, как в **линейной акустике**, но и от амплитуды волн (аналогично нелинейной оптике): искажается синусоидальная форма волны, возникают давление звукового излучения, явление кавитации.

Особым случаем акустических волн, нашедшим важное применение в электронике, являются **поверхностные акустические волны** (ПАВ). Это волны, распространяющиеся вдоль свободной поверхности твердого тела или вдоль границы твердого тела с другими средами. При удалении от границы эти волны затухают.

ПАВ бывают двух видов: 1) с вертикальной поляризацией, когда упругие колебания частиц среды происходят в плоскости, перпендикулярной к границе; 2) с горизонтальной поляризацией, когда эти колебания параллельны границе и перпендикулярны к направлению распространения волны.

Упругие акустические волны генерируются любыми явлениями, вызывающими местное изменение давления или механические напряжения. Разные источники генерируют акустические волны разной частоты.

Колебания большой частоты получают с помощью различных электроакустических преобразователей, из которых особо важное значение имеют генераторы ультразвуковых волн: пластинки и стержни из пьезокерамических и магнитострикционных материалов.

Многие типы электроакустических преобразователей могут быть использованы и как излучатели, и как приемники акустических волн.

Во второй половине XX в. важное значение приобрело изучение взаимодействия ультра- и гиперзвуковых волн с электронами проводимости в металлах и полупроводниках, с электромагнитными (оптическими) волнами. Возникли **акустоэлектроника** и **акустооптика**.

Распространение акустических волн характеризуется **скоростью звука** c , которая очень мала по сравнению со скоростью оптических излучений (света). Она зависит от агрегатного состояния и природы материала: c в газах меньше, чем в жидкостях, а в жидкостях, как правило, меньше, чем в твердых телах.

Ниже приведены значения c для некоторых веществ в м/с:

Воздух	331	Алюминиевые	
Водород	1284	сплавы	6000
Вода	1490	Стекло	3760—4800
Ртуть	1453	Железо	5900
Плавный кварц	5970	Золото	3200

В изотропных твердых телах c зависит от модулей упругости. Так, скорость звука для продольной волны равна

$$c_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} = \sqrt{\frac{k + (4/3)G}{\rho}}, \quad (2.29)$$

а для сдвиговой

$$c_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (2.30)$$

где E , G , k — модули Юнга, сдвига и объемного сжатия соответственно; ν — коэффициент Пуассона; ρ — плотность.

В анизотропных твердых телах скорость звука также анизотропна. В пьезо- и сегнетоэлектриках c зависит не только от модулей упругости, но и от пьезомодулей и напряженности электрического поля, в ферромагнетиках — от напряженности магнитного поля.

Измерения c используются для многих целей, в том числе для определения модулей упругости твердых тел, дебаевской температуры, для исследования зонной структуры полупроводников, строения поверхности Ферми в металлах и др.

При распространении звуковой волны происходит поглощение звука, значительно более слабое, чем поглощение оптических излучений. Это поглощение связано с переходом энергии звуковой волны в другие формы энергии, главным образом в тепловую. Следствием такого поглощения является затухание звука, то есть уменьшение его интенсивности и амплитуды.

Из многообразных видов взаимодействия акустических волн особое значение в электронике имеет их взаимодействие с электро-

нами (**акустоэлектронное взаимодействие**, АЭВ) и с электронно-магнитными волнами (**акустооптическое взаимодействие**, АОВ).

АЭВ проявляется себя при ультразвуковых (УЗ) и гиперзвуковых колебаниях частотой 10^7 — 10^{13} Гц, когда под воздействием распространяющейся акустической волны происходят упругая деформация решетки кристалла и изменение его внутрикристаллического поля. При этом энергия и импульс УЗ- и гиперзвуковой волн передаются электронам проводимости (частный случай электрон-фононного взаимодействия).

Передача энергии приводит к дополнительному электронному поглощению звука и разогреву электронного газа, а передача импульса $\hbar\omega/c$ (где ω — частота звука) — к возникновению тока или ЭДС в металле или в полупроводнике (**акустоэлектрический эффект**) в направлении распространения звука (**эффект увлечения**). Кроме изменения электропроводности, АЭВ изменяет теплоемкость и теплопроводность.

Механизм АЭВ связан с природой кристаллов. В ионных кристаллах имеет место ионное взаимодействие: акустическая волна смещает ионы из положения равновесия, возникают ионный ток и поле, действующее на электроны проводимости.

В ряде полупроводников (Ge, Si) и полуметаллов (Bi, Sb, As) реализуется **потенциал-деформационное взаимодействие**. Под действием УЗ-волны изменяется ширина запрещенной зоны, появляются области пониженной и повышенной плотности зарядов, действующие на электроны проводимости.

В пьезополупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe, ZnS, ZnO), $A^{III}B^{V}$ (InSb, GaAs) и других происходит **пьезоэлектрическое взаимодействие** — деформация этих кристаллов сопровождается появлением электрического поля и наоборот.

От механизма АЭВ зависит значение электронного поглощения УЗ-волны. Оно максимально в пьезоэлектриках. В металлах и обычных полупроводниках электронное поглощение становится заметным только при низких (гелиевых) температурах.

Передача импульса УЗ-волны электронам проводимости приводит к появлению так называемого акустоэлектрического тока. Если к кристаллу приложено еще и внешнее постоянное электрическое поле напряженностью E , создающее дрейф в направлении УЗ-волны, то АЭВ существенно зависит от скоростей дрейфа $v_{др}$ и распространения звука c . При $v_{др} < c$ УЗ-волна поглощается электронным газом, при $v_{др} > c$ электроны отдают свою кинетическую энергию УЗ-волне, происходит ее усиление (увеличение амплитуды). Это усиление представляет практический интерес для поверхностных акустических волн.

Большинство акустооптических устройств работает на использовании явления дифракции света на ультразвуковых волнах — **акустооптической дифракции**.

Упругие деформации в звуковой волне приводят к периодическому изменению показателя преломления n среды. В результате этого в среде возникает структура, аналогичная дифракционной решетке, период которой равен длине волны звука λ_z . Если в такой среде распространяется луч света, то в ней возникают дифракционные пучки света. Их характеристики — направление в пространстве, поляризация, интенсивность — зависят от параметров звукового поля (частоты и амплитуды) и от угла θ , под которым свет падает на звуковой пучок.

Частота дифрагированного света отличается от частоты падающего света на величину частоты звука. На выходе из акустического пучка световая волна оказывается модулированной по фазе и отклоненной по направлению. Эффект зависит от угла θ , соотношения между длинами волн света $\lambda_{св}$ и звука λ_z и от длины пути, пройденного светом в области взаимодействия с акустической волной.

Взаимодействие звуковых волн в твердых телах и жидкостях с оптическим излучением эффективно используется в электронике, лазерной технике и оптике для управления амплитудой, поляризацией, спектральным составом и направлением распространения оптического луча.

Кроме того, с помощью дифракции света на УЗ-волнах определяются характеристики

звуковых полей, поглощение и скорость звука, модули упругости упруго- и магнитооптических материалов, создаются устройства для приема сигналов в УЗ-линиях задержки.

На взаимодействии (между собой и с электронами) распространяющихся в кристалле УЗ- и гиперзвуковых волн частотой от 10 мГц до 1,5 ГГц, а также на использовании ПАВ основано применение акустоэлектронных устройств для преобразования и обработки электрических радиосигналов. Малые поглощения акустических волн и скорость их распространения создают благоприятные условия для такого использования.

Акустоэлектронные устройства позволяют решать важные задачи в радиолокации, технике дальней связи, системах автоматического управления, вычислительных устройствах, связанных с разнообразными видами преобразования сигнала: во времени, по частоте, фазе, амплитуде и др.

§ 6. Магнитные свойства

Магнитные свойства веществ обязаны своим происхождением магнитным моментам, возникающим при движении электронов и ядер. Магнитные моменты ядер примерно в тысячу раз меньше, чем магнитные моменты электронов. Поэтому промышленное значение имеют магнитные свойства, связанные с движением электронов, которым и будет ниже уделено основное внимание. Магнитные свойства, определяемые движением ядер, имеют важное значение в научно-исследовательских целях, которые будут кратко рассмотрены далее.

Существует два основных вида движения электронов, приводящих к возникновению магнитных моментов: орбитальное (по орбите вокруг ядра) и спиновое (вокруг собственной оси). Соответственно различают орбитальный и спиновый магнитные моменты.

Спиновый магнитный момент равен одному магнетону Бора,

$$M_{\text{см}} = \frac{|e| \hbar}{2m c} = 9,273 \cdot 10^{-21}, \text{ эрг/Гс}, \quad (2.31)$$

где e , m — заряд и масса покоя электрона.

По характеру взаимодействия магнитных моментов с внешним полем различают следующие типы магнетизма: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм (рис. 2.10). Перед их анализом приведем основные магнитные характеристики. Магнитный момент тела $\mathbf{M}$ равен произведению намагниченности $\mathbf{J}$ на объем тела V :

$$\mathbf{M} = \mathbf{J}V. \quad (2.32)$$

Под **намагниченностью** вещества понимают магнитный момент его единицы объема, образовавшийся под действием внешнего магнитного поля напряженностью $\mathbf{H}$. Способность вещества намагничиваться полем $\mathbf{H}$ характеризуется **магнитной восприимчивостью** χ (в системе СИ χ — безразмерная величина):

$$\mathbf{J} = \chi \mathbf{H}, \quad (2.33)$$

откуда $\chi = J/H$.

Сложный механизм намагничивания, особенно для ферромагнетиков, приводит к сложной зависимости χ от H .

Результирующее магнитное поле в веществе, являющееся суммой $\mathbf{H}$ и $\mathbf{J}$, называется **магнитной индукцией** $\mathbf{B}$. Аналогично вектору электрической индукции $\mathbf{D}$ величина $\mathbf{B}$ связана с напряженностью внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ и намагниченностью вещества $\mathbf{J}$ соотношением

– в системе СИ

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + \mathbf{J}, \quad (2.34)$$

– в системе СГС

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{J}.$$

Способность вещества менять свою индукцию $\mathbf{B}$ при воздействии внешнего поля $\mathbf{H}$ характеризуется **магнитной проницаемостью** μ :

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}.$$

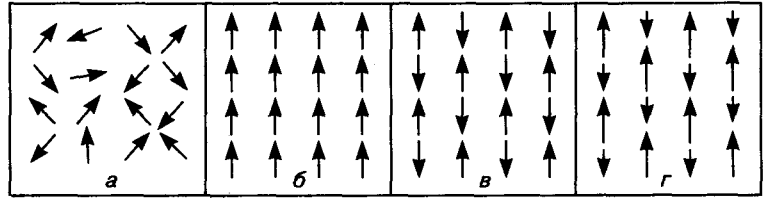


Рис. 2.10. Ориентация магнитных моментов соседних атомов при 0 К в веществах с магнетизмом разного типа: а — парамагнетизм; б — ферромагнетизм; в — антиферромагнетизм; г — ферримагнетизм

Зависимости $\mathbf{J}$, а также $\mathbf{B}$ и, следовательно, μ от $\mathbf{H}$ нелинейные. Предел значения μ при напряженности $\mathbf{H}$, стремящейся к нулю, называется **начальной магнитной проницаемостью** μ_0 .

В системе СГС

$$\mu = 4\pi\chi + 1;$$

а в системе СИ

$$\mu = 1 + \chi. \quad (2.35)$$

В образцах конечных размеров из-за намагничивающего поля от магнитных полюсов на концах образца величина μ меньше, чем μ собственно вещества этих образцов и тем меньше, чем меньше эти размеры.

Единицы измерения магнитных характеристик в системах СИ и СГС приведены в табл. 2.5.

Диамагнетизм. Под диамагнетизмом понимают способность вещества намагничиваться во внешнем магнитном поле навстречу этому полю.

Физическая природа диамагнетизма связана с тем, что при внесении тела в магнитное поле в электронной оболочке каждого атома вследствие закона электромагнитной индукции возникают индуцированные круговые токи (добавочное круговое движение электронов). Эти токи создают в атоме индуцированный магнитный момент, направленный, согласно правилу Ленца, противоположно внешнему магнитному полю. Поэтому **диамагнитная восприимчивость** χ_d — величина отрицательная. В этом принципиальное отличие диамагнетизма от всех других типов магнетизма.

Таблица 2.5. Некоторые производные единицы магнитных величин

Наименование	Обозначение	Единицы измерения		Переводной коэффициент* СГС
		СГС	СИ	
Магнитная индукция	B	Гаусс (Гс)	Тесла (Тл)	10^{-4}
Напряженность магнитного поля	H	Эрстед (Э)	Ампер на метр (А/м)	$10^3/(4\pi)$
Намагниченность	J	Гс/Э	А/м	10^3
Магнитная проницаемость	μ	Гс/Э	Генри на метр (Гн/м)	—

* Переводной коэффициент, на который надо умножить числовое значение в системе СГС, чтобы получить числовое значение в СИ.

Основной вклад в диамагнетизм вносят внешние электроны. Диамагнетизмом обладают все без исключения вещества. Но преобладающим видом магнетизма он является только в веществах с заполненными электронными оболочками: инертных газах, ионах типа Na^+ , Cl^- , полупроводниках (Ge, Si, Se и др.).

Намагниченность, связанная с диамагнетизмом, в общем случае по абсолютной величине значительно меньше, чем образованная другими видами магнетизма. Так, по порядку величины χ_d равна 10^{-5} — 10^{-6} . Поэтому если вещества обладают и другими видами магнетизма, то их роль перекрывает роль диамагнетизма. В некоторых веществах спиральные круговые орбиты охватывают не один, а большое количество атомов (диамагнетизм Ландау). В этих случаях значение χ_d велико. В висмуте и графите оно достигает $(200\text{—}300) \cdot 10^{-6}$. При этом возникает анизотропия структуры и химических связей. Так, в графите χ_d анизотропна. В направлении, параллельном плоскости базиса (0.001), она равна $6 \cdot 10^{-6}$, а в перпендикулярном — $200 \cdot 10^{-6}$.

Парамагнетизм. Парамагнетизм — это свойство тела намагничиваться во внешнем поле H в направлении поля. Следовательно, парамагнитная восприимчивость — величина положительная. Поэтому парамагнитные тела притягиваются к полюсам магнита, тогда как диамагнитные отталкиваются. Суммарная намагниченность парамагнетиков равна сумме внешнего и внутреннего полей.

Особенностью парамагнитных тел является наличие у их атомов собственных магнитных моментов (орбитального и спинового), но в

силу межатомного взаимодействия магнитные орбитальные моменты двух спаренных электронов погашают друг друга. В результате все заполненные электронные оболочки и орбитали имеют нулевой орбитальный магнитный момент и не дают, следовательно, вклада в парамагнитные свойства. Поэтому парамагнетизм обнаруживается только от неспаренных валентных электронов — электронов проводимости.

Спиновые моменты не испытывают такого воздействия кристаллического поля, и поэтому их вклад в магнитный момент атома в твердых телах значителен.

В отсутствие внешнего поля за счет энергии теплового движения магнитные моменты атомов ориентированы беспорядочно, в результате чего намагниченность парамагнетиков в подобных условиях равна нулю. Этим они и отличаются от ферромагнетиков.

При приложении внешнего поля H магнитные моменты атомов ориентируются преимущественно по полю. С увеличением H намагниченность парамагнетиков растет по закону $J = \chi_n H$, где χ_n — магнитная восприимчивость 1 см^3 вещества (для парамагнетиков $\chi_n = 10^{-7}$ — 10^{-4}). Если поле H очень велико, то все магнитные моменты будут ориентированы по полю и наступит магнитное насыщение.

С повышением температуры при неизменном H возрастает дезориентирующее действие теплового движения и в простейшем случае χ_n убывает по закону Кюри:

$$\chi_n = \frac{N\mu_n\mu_a^2}{3kT} = \frac{c}{T}, \quad (2.36)$$

где N — полное число парамагнитных атомов в 1 моле вещества; μ_a — магнитная проницаемость в вакууме; μ_a — магнитный момент атома; k — постоянная Больцмана; c — константа.

В веществах, в которых нет электронов проводимости, магнитные моменты электронных оболочек атомов скомпенсированы, и магнитным моментом обладает лишь ядро. В таких веществах парамагнетизм очень мал (10^{-9} — 10^{-12}) и может наблюдаться лишь при сверхнизких температурах ($T = 0,1$ К).

Ядерный парамагнетизм при отсутствии сильного взаимодействия между спинами ядер и электронными оболочками атомов характеризуется величиной

$$\chi = \frac{NM_j}{3kT}, \quad (2.37)$$

где M_j — магнитный момент ядра, равный примерно 0,001 магнитного момента электрона χ , откуда $\chi_j \approx 10^{-6}\chi_e$.

Исследования парамагнитных свойств с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяют определять магнитные моменты отдельных атомов, ионов, молекул, ядер, изучать строение отдельных молекул и комплексов, осуществлять тонкий структурный анализ материалов.

Для этого используется резкое размагничивание парамагнетиков в условиях теплоизоляции (адиабатически), при котором спины приобретают хаотическую ориентацию, сопровождающуюся понижением температуры, — так называемое **магнитное охлаждение**.

Ферромагнетизм. Ферромагнетизм, как и парамагнетизм, связан со спиновыми магнитными моментами электронов. Но в отличие от парамагнетиков в ферромагнетиках имеются отдельные микрообласти (домены), в которых ниже определенной температуры — **температура Кюри** T_c — спиновые моменты всех атомов таких областей (доменов) одинаково ориентированы и в отсутствие внешнего магнитного поля. Таким образом, **домен** представляет собой микрообласть (обычно размером порядка микрометра), самопроизвольно намагниченную до насыщения при температуре ниже T_c .

В отсутствие внешнего поля векторы намагниченности разных доменов ориентированы так, что их моменты взаимно компенсируются. При наложении внешнего магнитного поля векторы намагничивания всех доменов постепенно переориентируются вдоль поля (о механизме переориентирования см. ниже). По завершении этого процесса (в полях от 1 до 800 кА/м) достигаются предельные значения намагниченности J_s (намагниченность насыщения) и индукции B_m . Значение J_s максимально при $T = 0$ К. С повышением температуры J_s уменьшается и при $T = T_c$ становится равной нулю. Ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние.

Возникновение доменов обусловлено следующим: обменное взаимодействие понижает энергию соседних атомов, но одновременно увеличивает суммарный магнитный момент объема ферромагнетика и магнитостатическую энергию (магнитное поле, распространенное в окружающее пространство). Минимизация общей магнитной энергии и достигается за счет разбиения магнетика на домены.

Для спонтанного намагничивания ферромагнетика должны соблюдаться два условия: 1) наличие нескомпенсированных спинов на d - или f -подоболочках; 2) отношение расстояния между соседними атомами (межатомного расстояния) a к диаметру d электронной подоболочки с нескомпенсированными спинами должно быть в пределах $a/d = 2+5$. Этим требованиям удовлетворяют только некоторые металлы переходных групп (см. гл. 3, § 3).

В некоторых твердых телах при отношении $a/d < 2$ обменное взаимодействие приводит при определенных температурах (ниже **температуры Нееля** T_N) к антипараллельному расположению соседних спинов, т. е. к **антиферромагнетизму**. При отношении $a/d > 5$ обменное взаимодействие в пределах домена ослабляется, упорядоченность в ориентировке спинов отсутствует. Состояние тела становится парамагнитным.

Помимо обменного взаимодействия между спинами соседних атомов, в кристалле имеет место также взаимодействие между спинами и атомами решетки, вследствие которого результирующий магнитный момент

располагается вдоль некоторых преимущественных кристаллографических направлений, называемых **осями легкого намагничивания**: $\langle 100 \rangle$ для ОЦК, $\langle 111 \rangle$ для ГЦК и $\langle 0001 \rangle$ для ГК (рис. 2.11). Энергия магнитных моментов минимальна, когда они ориентированы в направлении осей легкого намагничивания.

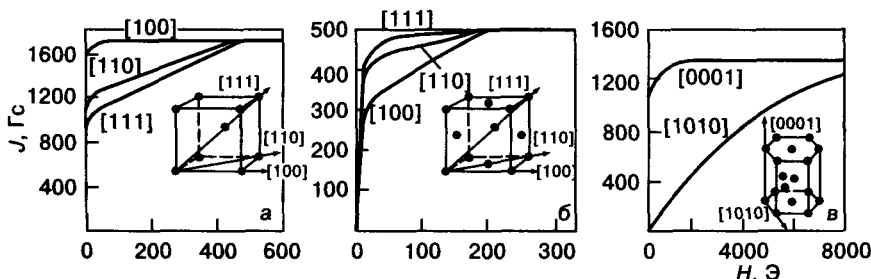


Рис. 2.11. Зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля для разных кристаллографических направлений и различных типов решеток: а — ОЦК; б — ГЦК; в — ГК

Работа, затрачиваемая внешним магнитным полем на поворот вектора намагниченности из направления легкого в направление трудного намагничивания, называется **энергией магнитной кристаллографической анизотропии** $E_{ан}$.

Домены с разной ориентировкой отделены друг от друга переходными областями — **доменными границами**, в которых ориентировка спинов плавно переходит от ориентировки одного домена к ориентировке другого (рис. 2.12). Эти переходные области по своему поведению во многом похожи на границы зерен в поликристаллах. Они обладают повышенной энергией и при стремлении системы к уменьшению общей энергии способны мигрировать в сторону домена с более высокой энергией, уменьшая тем самым суммарный объем доменов с высокой энергией. Скорость миграции доменных границ может достигать сотен метров в минуту.

Толщина доменной границы обычно на порядок меньше размера домена. В тонких магнитных пленках можно организовать упорядоченное движение доменов и даже отдельных фрагментов доменной границы, соответствующим образом создавая магнитные управляющие поля. На этом принципе основаны запоминающие устройства с цилиндрическими

магнитными доменами (ЦМД ЗУ) и ряд магнитооптических приборов для управления световым лучом.

Зависимость намагниченности J ферромагнетика от величины и направления намагничивающего поля H показана на рис. 2.13. В исходном состоянии векторы намагниченности отдельных хаотично ориентированных доменов скомпенсированы и суммарная намагниченность равна нулю.

При наложении внешнего поля магнитная энергия разных доменов оказывается различной и большей у доменов, расположенных антипараллельно полю. Под действием поля H векторы этих доменов постепенно переориентируются, и результирующая намагниченность образца растет. Вначале в слабых полях домены, векторы намагниченности которых параллельны (или почти параллельны) оси легкого намагничивания, растут путем миграции границ (переходных областей) в сторону энергетически менее выгод-

щую намагниченность образца растет. Вначале в слабых полях домены, векторы намагниченности которых параллельны (или почти параллельны) оси легкого намагничивания, растут путем миграции границ (переходных областей) в сторону энергетически менее выгод-

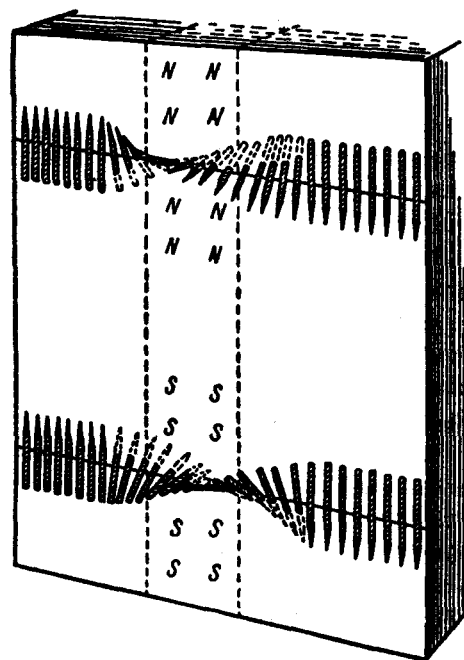


Рис. 2.12. Схема плавного переходного слоя между двумя соседними доменами с 180-градусной разориентировкой

но ориентированных доменов. При дальнейшем возрастании H магнитные моменты всех спинов, ориентированных вдоль оси легкого намагничивания, поворачиваются в направлении поля. Когда все домены ориентированы параллельно полю, намагниченность достигает насыщения J_s , так же как и индукция насыщения B_s .

С уменьшением H намагниченность образца начинает снижаться, но кривая размагничивания не повторяет ход кривой намагничивания, а идет менее круто — проявляется **гистерезис**. В итоге при $H = 0$ в образце наблюдаются остаточная намагниченность J_r и остаточная индукция B_r . Чтобы их полностью убрать, нужно приложить размагничивающее поле обратного знака величиной H_c , которое называют **коэрцитивной силой** и в системе СИ измеряют в единицах ампер на метр (А/м).

В дальнейшем с увеличением отрицательного значения H происходит переориентировка векторов намагничивания доменов параллельно новому направлению поля до насыщения. Значение индукции B_r соответствует намагниченности насыщения J_s .

График зависимости B от H при изменении последней от $+H_m$ до $-H_m$ называют **предельной петлей гистерезиса**.

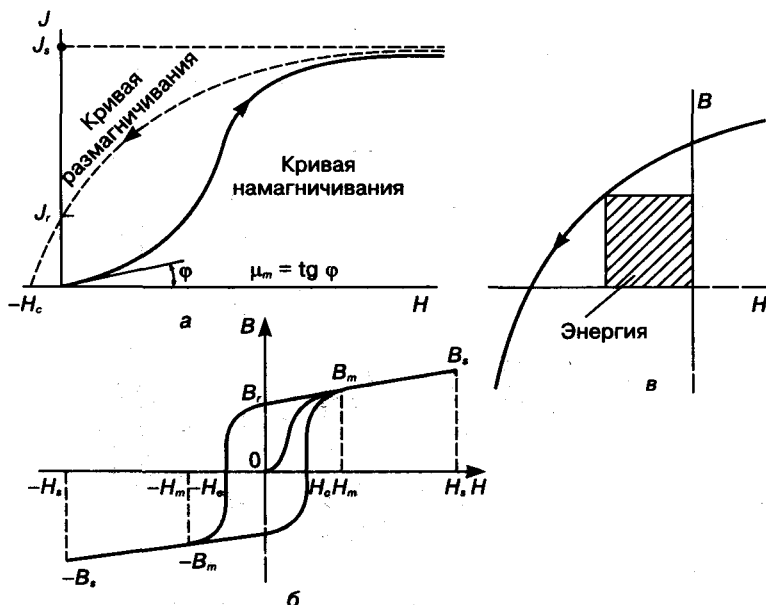


Рис. 2.13. Кривые безгистерезисного намагничивания (а), петля гистерезиса (б), магнитная энергия (в)

Таким образом, при размагничивании часть энергии, приобретенная ферромагнетиком при намагничивании, теряется. Потери магнитной энергии связаны главным образом с преодолением препятствий движению доменных границ, т. е. с величиной H_c , которая чрезвычайно структурно-чувствительна: она резко возрастает с уменьшением размера зерна, при наличии искажений решетки, дислокаций, дисперсных частиц других фаз и других факторов, препятствующих смещению доменных границ. Величина H_c может меняться от сотен тысяч до нескольких единиц ампер на метр.

К числу важнейших характеристик магнитных материалов, во многом определяющих области их применения, относится форма предельной петли гистерезиса. Ферромагнетики с узкой петлей гистерезиса и низкой коэрцитивной силой ($H_c < 2,4 \cdot 4,0$ кА/м) называют **магнитно-мягкими**, а с высокой ($H_c > 4$ кА/м) — **магнитно-твердыми**. При необходимости максимального снижения магнитных потерь H_c не должна превышать нескольких десятков ампер на метр. В зависимости от химического и фазового составов магнитных материалов, технологии их изготовления петли гистерезиса могут иметь различную форму (рис. 2.14). Материалы с прямоугольной и квадратной формой петли гистерезиса используют в элементах памяти электронных схем.

При температуре выше T_N вещество становится парамагнетиком. Ярким примером антиферромагнетиков является оксид марганца MnO .

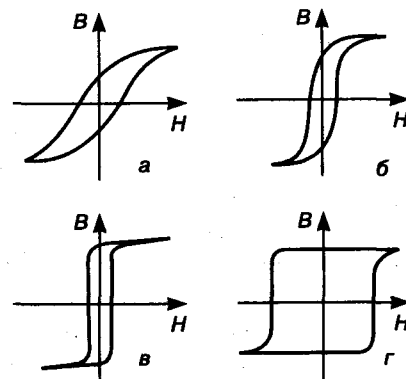


Рис. 2.14. Основные разновидности петель гистерезиса: а — пологая; б — крутая; в — прямоугольная; г — квадратная

(рис. 2.15). Спины ионов марганца в каждой данной плоскости (111) своей подрешетки ориентированы параллельно, а спины ионов кислорода смежных слоев (111) — антипараллельно, поэтому спонтанная намагниченность отсутствует.

Не полностью компенсированное антиферромагнитное упорядочение спиновых магнитных моментов называется **ферримагнетизмом**. Наиболее важными ферримагнетиками являются **ферриты**, под которыми понимают ионные соединения с общей формулой (для ферритов с решеткой шпинели) $MeFe_2O_4$ или $MeO \cdot Fe_2O_3$, где Me — металл. Подробнее об этом см. в гл. 3.

В табл. 2.6 приведены интервалы значений основных магнитных характеристик веществ с разным видом магнетизма.

Магнитострикция. Магнитное взаимодействие электронов вызывает также изменение межатомных расстояний и соответственно размеров и формы тела, названное **магнитострикцией**. Это явление связано с изменением магнитных и обменных сил и сложно зависит от напряженности поля и электронной структуры: валентных электронов, кристаллографического направления, примесей и др. В ферромагнетиках и ферримагнетиках (см. ниже) магнитострикция достигает значительных величин. Относительное удлинение в них

Таблица 2.6. Интервал значений основных магнитных характеристик для веществ с разным видом магнетизма

Характеристика	Диамагнетики	Парамагнетики	Ферромагнетики	Ферримагнетики
Начальная магнитная проницаемость μ_n , Гс/Э или Гн/м	10^{-7} — 10^{-4}	$>1,0$	10^1 — 10^6	До $5 \cdot 10^4$
Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^6$	<0 (Cu, -5,4; Zn, -11,4; Au, -29,6; Br, -284)	>0 (Li, 24,0; Mg, 13,05; Ti, 161,0; W, 55,0)	>0	>0
Намагниченность насыщения J_s , Гс	—	—	$(5-15) \cdot 10^3$	$(4-6) \cdot 10^3$
Индукция насыщения B_s , Гс	—	—	$(5-15) \cdot 10^3$	$(4-6) \cdot 10^3$
Коэрцитивная сила H_c , А/м	—	—	10^{-1} — 10^6	До 10^5
Температура Кюри T_C , К	—	—	Co, 1390; Fe, 1025	400—900
Магнитострикция $\Delta l/l$	—	—	10^{-5} — 10^{-3}	10^{-5}
Электросопротивление ρ , Ом · см	$7 \cdot 10^8$	—	10^{-4} — 10^{-5}	10^3 — 10^8

Частичная компенсация осуществляется за счет того, что спины магнитных ионов с неодинаковыми значениями магнитных моментов, занимая разные позиции в решетке феррита, ориентированы антипараллельно. Управляя долей ионов, размещенных в разных позициях в решетке, можно управлять намагниченностью феррита. Уступая ферромагнетикам в максимальной величине намагниченности и индукции насыщения, ферриты вследствие очень высокого электросопротивления характеризуются очень малыми потерями на вихревые токи и малым тепловыделением в переменных полях высокой частоты. Поэтому ферриты — незаменимые магнитные материалы в радиотехнике, особенно на высоких и сверхвысоких (СВЧ) частотах.

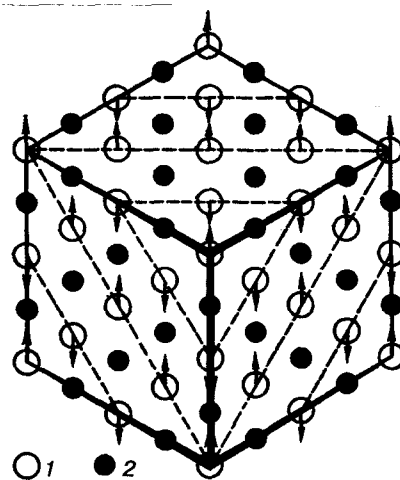


Рис. 2.15. Магнитная структура типичного антиферромагнетика — оксида марганца:
1 — Mn; 2 — O

может иметь значения $\Delta l/l = 10^{-5} + 10^{-3}$. Наибольшей магнитострикцией обладают некоторые редкоземельные металлы. Так, у диспрозия $\Delta l/l \approx 1,2 \cdot 10^{-3}$, что в 30 раз больше, чем у никеля. Магнитострикция разных материалов может различаться не только абсолютной величиной, но и знаком изменения размеров.

Магнитострикция находит широкое применение в ультразвуковых генераторах и приемниках ультразвука, линиях задержки, фильтрах и стабилизаторах частоты в радиотехнических устройствах и др. С магнитострикцией не следует смешивать другое явление: изменение намагниченности ферромагнитного тела при деформации — **магнитоупругий эффект**. Одновременным воздействием деформации и намагничивания можно варьировать значение H_c , облегчать или затруднять намагничивание, а также изменять форму петли гистерезиса.

§ 7. Механические свойства

Механические свойства твердых тел характеризуют способность материала сопротивляться деформации (упругой и пластической) и разрушению. Механические свойства твердого тела определяются типом химической связи, электронным строением, атомной структурой (включая текстуру), фазовым состоянием, типом и концентрацией структурных дефектов, наличием и характером ближнего порядка (в случае аморфных тел). Для металлов, которые в основном (90 %) применяются как конструкционные материалы, эти свойства являются главными. Но и для большинства полупроводников и диэлектриков (в виде слитков и особенно многослойных композиций) эти свойства важны при резке слитков, при использовании их в приборных структурах, в первую очередь в структурах, работающих в условиях ударных нагрузок, температурных градиентов, знакопеременных макронапряжений. Кроме того, изучение механических свойств позволяет получить ценную информацию о природе и состоянии ма-

териалов и поведении в них примесей и дефектов, что может быть использовано для диагностических целей.

К механическим свойствам относятся упругость, прочность (сопротивление деформации), пластичность (способность менять форму и размеры без разрушения) и хрупкость (способность разрушаться без видимых следов пластичности). Смысл этих понятий лучше всего можно уяснить с помощью кривых напряжение (σ) — деформация (ϵ) (рис. 2.16), получаемых экспериментально при испытании растяжением или резе одноосным сжатием (каждая кривая $\sigma = f(\epsilon)$ строится при постоянной заданной температуре).

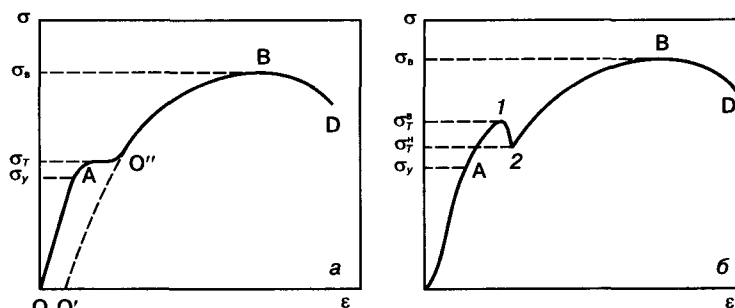


Рис. 2.16. Типичный вид кривых напряжение—деформация для металлов (а) и полупроводников (б): а — с площадкой текучести; б — с «зубом» текучести

Напряжение σ измеряют в паскалях¹, деформацию ϵ — в относительных единицах удлинения образца ($\epsilon = \Delta l/l_0$) или сужения площади поперечного сечения образца ($\psi = \Delta s/s_0$)².

Если исходные размеры образца восстанавливаются после снятия нагрузки, т. е. деформация практически исчезает, деформацию называют **упругой**. Если деформация сохраняется и после снятия нагрузки, то ее называют **пластической**. Упругие свойства материала при малых деформациях характеризуются модулями упругости. При растяжении под влиянием нормального напряжения σ относительное удлинение $\epsilon = \Delta l/l$ обратно пропорционально модулю Юнга E . Этот модуль характеризует прочность межатомных связей в материале и определяется их природой. На-

¹ Па = 1 Н/м² = 10 дин/см² = 9,87 · 10⁻⁶ атм; 1 ГПа = 10⁹ Па.

² Δl и Δs — изменение длины и площади поперечного сечения образца в результате деформации.

чальный, практически прямолинейный участок кривых на рис. 2.16 (до площадки текучести) отвечает упругой деформации и к нему применим закон Гука:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (2.38)$$

где E — модуль Юнга.

Отношение относительной поперечной деформации ψ к относительной продольной деформации ε при растяжении характеризуется коэффициентом Пуассона μ :

$$\mu = -\frac{\psi}{\varepsilon}. \quad (2.39)$$

Упругие свойства твердого тела при приложении к нему сдвиговых (касательных) напряжений τ оценивают по формуле

$$\tau = G\gamma, \quad (2.40)$$

здесь G — модуль сдвига; γ — сдвиговая деформация, равная тангенсу угла $(\pi - \Theta)$, где Θ — угол, характеризующий взаимное расположение прямых, которые до деформации были перпендикулярны. В первом приближении между величинами E , G и μ существует следующая зависимость:

$$E = 2G(1 + \mu). \quad (2.41)$$

По порядку величины для технически чистых металлов $E = 100+500$ ГПа, $G = 10+80$ ГПа, $\mu = 0,3$, для кремния и германия значение E равно соответственно 130 и 100 ГПа, для кварца $E = 50$ ГПа.

Предельное напряжение, после снятия которого в материале наблюдается остаточная деформация очень малой величины (обычно 0,001—0,005 %), называется **пределом упругости** σ_y . Напряжение, после снятия которого в материале остаточная деформация $\varepsilon_{\text{ост}}$ достигает значения ~0,2 %, называют **условным пределом текучести** $\sigma_{0,2}$. Если же на кривой напряжение—деформация за пределом упругости образуется площадка текучести (см. рис. 2.16), то за **предел текучести** σ_t принимают напряжение, отвечающее этой площадке. В полупроводниках в ряде случаев за пре-

делом текучести наблюдается небольшой выступ и затем вторая площадка текучести. Выступ за первым пределом текучести получил название **«зуб» текучести** (участок 1—2 на рис. 2.16, б), соответственно различают верхний σ_t^a и нижний σ_t^n пределы текучести.

Если после того, как напряжение превысило σ_t , его снять, то деформация образца уменьшится по линии $O'O''$. Отрезок OO' показывает остаточную пластическую деформацию. Достижение предела текучести соответствует началу релаксации упругих напряжений за счет массового движения существующих и вновь генерируемых дислокаций. Величина σ_t зависит от типа решетки, систем скольжения и плотности дислокаций. σ_t тем больше, чем прочнее химическая связь в твердом теле и чем больше препятствий в нем движению дислокаций. σ_t — весьма структурно-чувствительный параметр, значение которого колеблется в широких пределах $5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-2} ГПа. σ_t совершенного бездислокационного (бездефектного) монокристалла полупроводника выше, чем σ_t монокристалла того же полупроводника, содержащего дислокации (структурные дефекты), у металлов зависимость обратная.

Отношение максимального напряжения, после которого наступает разрушение твердого тела, к начальному поперечному сечению образца называют **пределом прочности** и обозначают $\sigma_{\text{п.ч}}$ или σ_b . Величина σ_b зависит от наличия структурных несовершенств в твердом теле. Зависимости $\sigma = f(\varepsilon)$ поликристаллов и монокристаллов существенно различаются по величине и характеру (см. гл. 20).

Пластичность материалов при статическом нагружении оценивают с помощью двух основных характеристик, указанных выше: относительного удлинения ε и относительного сужения ψ .

В случае динамического (ударного) нагружения пластичность характеризуется **ударной вязкостью** a_k , которая определяется по величине удельной работы разрушения образца при динамическом (ударном) нагружении.

Основные виды разрушения материалов — пластическое, хрупкое и усталостное. Развитие того или иного вида разрушения зависит от ряда причин, в том числе от природы

материала и от внешних условий, в частности температуры, длительности и способа нагружения. Механизм разрушения, как правило, включает в себя две стадии: зарождение трещины и ее развитие.

Для большинства металлов характерно пластическое «вязкое» разрушение, ему всегда предшествует пластическая деформация, достигающая нескольких, а иногда и нескольких десятков процентов и сопровождающаяся в условиях деформации растяжением — образованием в образце «шейки», в которой пластическая деформация развита наиболее сильно. В результате пересечения дислокаций, движущихся в «шейке» по многим системам скольжения, в этой области создается высокая концентрация собственных точечных дефектов (межузельных атомов, вакансий и др.). Коагуляция вакансий приводит к образованию пор. Сливаясь, поры образуют трещину, служащую началом разрушения.

Помимо рассмотренного вакансионного механизма, зарождение трещины может вызываться также наличием препятствий для движения дислокаций, у которых последние скапливаются, давая начало трещине. Образование трещины связано с затратой работы на разрыв химических связей и создание новой поверхности, которая характеризуется удельной поверхностной энергией γ .

Разрушение начинается после того, как напряжение у острой трещины достигает определенной критической величины (трещины Гриффитса).

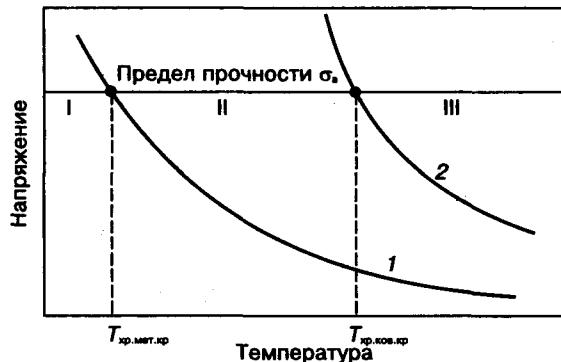


Рис. 2.17. Схема перехода разрушения из вязкого в хрупкое при данном напряжении σ : 1 — σ_1 ; 2 — σ_2 ; I — область хрупкого разрушения; II — область пластической деформации; III — область вязкого разрушения

Переход разрушения из пластического в хрупкое может быть вызван понижением температуры, повышением скорости нагружения, созданием концентраторов напряжений в объеме и на поверхности материала (в виде поверхностных дефектов, надрезов и др.). Схема изменения механизма разрушения с понижением температуры предложена в работах А. Ф. Иоффе и Н. Н. Давиденкова (рис. 2.17). Исходными являются два представления.

1. σ_t гораздо сильнее зависит от температуры, чем предел прочности σ_b , так как роль термической активации в распространении трещин намного меньше, чем в образовании и движении дислокаций. Поэтому кривые $\sigma_t = f(T)$ и $\sigma_b = f(T)$ пересекаются при температуре, обозначаемой T_{xp} — **порог хладноломкости**.

2. σ_t и σ_b не связаны между собой.

При температуре выше T_{xp} материал разрушается пластично, ниже T_{xp} — хрупко. Чем более резко растет σ_t с понижением температуры, тем при более высокой температуре наступает хрупкое разрушение. Порог хладноломкости очень чувствителен к природе химической связи ($T_{хр.ков.кр} < T_{хр.ион.кр} < T_{хр.мет.кр}$), наличию дисперсных частиц вторых фаз и др.

Для металлов предел текучести $\sigma_{т.м}$ зависит от температуры по линейному закону:

$$\sigma_{т.м} = \frac{E_d - kT}{\delta_d b d} \ln \frac{c}{\dot{\epsilon}},$$

где E_d — линейная энергия дислокаций; δ_d — длина дислокаций; b — вектор Бюргера; d — межплоскостное расстояние для данной системы скольжения; $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации; c — константа; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Для полупроводников $\sigma_{т.п}$ зависит от температуры экспоненциально

$$\sigma_{т.п} = c \epsilon^{1/n} \exp\left(\frac{u}{kT}\right);$$

здесь c , n и u — константы, различающиеся для верхнего и нижнего предела текучести. Это объясняет причину сохранения хрупкости полупроводников до высоких температур. Пластичность, близкая к металлической, наступает в полупроводниках только при температурах выше $0,6T_{пл}$.

Глава 3

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

§ 1. Ионная связь

Ионная связь реализуется за счет электростатического кулоновского взаимодействия между разноименно заряженными ионами, различающимися способностью притягивать к себе электроны. Наиболее резко это отличие выражено у элементов, расположенных в крайних группах Периодической системы Д. И. Менделеева: IA и VIIIB, т. е. у щелочных металлов, с одной стороны, и галоидов — с другой. Атомы IA подгруппы наиболее легко отдают свой ns^1 -электрон атому VIIIB подгруппы. В результате этого внешние оболочки у тех и других оказываются аналогичны оболочкам с устойчивыми конфигурациями, характерным для инертных газов (VIII группа)¹. Для атомов, расположенных между этими группами, такая способность выражена слабее.

Способность атомов притягивать к себе электрон в химической связи называют **электроотрицательностью** X . Она связана с двумя характеристиками атомов: 1) **потенциалом ионизации** U (работа, затрачиваемая на отрыв электрона от нейтрального атома: $A^* \rightarrow A^+ + e - \Delta H_U$); и 2) **сродством к электрону** C (энергия, выделяемая при захвате электрона нейтральным атомом: $A^* + e \rightarrow A^- + \Delta H_C$, где A — атом). Атомы I группы характеризуются минимальным потенциалом ионизации, атомы VII группы — максимальным сродством к электрону.

Л. Полинг обратил внимание на то, что прочность связи в бинарных газовых молекулах, состоящих из атомов разных веществ, обычно больше средней величины связей в молекулах элементов, из которых образована

молекула соединения. Различие энтальпий H при этом можно записать как

$$H_{A-B} = \frac{H_{A-A} + H_{B-B}}{2} - \Delta H_{A-B}. \quad (3.1)$$

С учетом этого Л. Полинг получил следующие две важные для количественных оценок зависимости, в которых значения U и C выражены в килокалориях, а X — в электрон-вольтах:

$$X_A = \frac{U - C}{125}; \quad (3.2)$$

$$H_{A-B} = \frac{1}{2}(H_{A-A} + H_{B-B}) + 23(X_A - X_B)^2. \quad (3.3)$$

Квадрат разности $(X_A - X_B)^2$, равный разности энтальпий (зависимость 3.3), пропорционален по Л. Полингу относительной электроотрицательности вещества ΔX . Отсюда

$$\Delta X = 0,2\sqrt{2H_{A-B} - (H_{A-A} + H_{B-B})}. \quad (3.4)$$

Величина ΔX обладает свойствами аддитивности. Если одному элементу приписать определенное значение относительной электроотрицательности, то можно вычислить ΔX и других элементов.

Обычно электроотрицательность рассчитывают, приняв за начало отсчета значение X для углерода, равным 2,5 эВ. Исходя из этого, численные значения постоянных в уравнениях (3.2) и (3.3) подобраны так, чтобы значения относительной электроотрицательности для разных элементов Системы Д. И. Менделеева укладывались в интервале небольших чисел. Они колеблются от 0,7 для франция до 4,0 для фтора (рис. 3.1 и табл. 3.1).

¹ Как было отмечено в гл. 1, связи одного типа, в которых электронная плотность строго соответствовала бы одной из схем, приведенных на рис. 1.2, практически не встречаются. Это относится и к ионным связям. Из-за волновых свойств электронов вероятность нахождения валентных электронов вблизи ядра катиона мала, но никогда не бывает равна нулю. Поэтому наряду с электростатическим притяжением ионов имеет место и доля связи, обусловленной перекрытием орбиталей валентных электронов, т. е. доля ковалентной связи.

На графике шкалы электроотрицательностей (см. рис. 3.1) по горизонтали отложены значения X , по вертикали сверху вниз — номера периодов Таблицы Д. И. Менделеева (пунктирные линии). Каждая линия, пересекающая периоды, соответствует значениям X элементов определенной группы. Значения X возрастают в каждом периоде (1—6) по мере увеличения номера группы (I—VII), а в каждой группе — по мере уменьшения номера периода. Таким образом разница в значениях X сильнее всего выражена в верхней части Таблицы Д. И. Менделеева.

Отсюда следует важный вывод: наибольшей величиной ионной связи должны обладать соединения, образованные элементами, один из которых расположен в верхних периодах, т. е. является легким элементом.

По мере увеличения атомного номера компонентов соединения увеличивается доля металлической составляющей связи, электронная плотность размывается, ионная связь ослабевает. В общем случае к ионным соединениям относят, как правило, такие, в которых разница электроотрицательностей компонентов соединения ΔX составляет 1,5—2,0 эВ и более.

Исходя из приведенных соображений, Л. Полинг вывел выражение для количественной оценки *доли ионной связи* ΔU в соединениях в зависимости от квадрата разности электроотрицательности компонентов соединения:

$$\Delta U = 1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2]. \quad (3.5)$$

Значения ΔU , вычисленные по (3.5) для различных значений $(X_A - X_B)^2$, приведены ниже:

$(X_A - X_B)^2$, эВ	0,2	0,6	1,0	1,4	1,8	2,2
ΔU , %	1	9	22	39	55	70

Ионные связи ненаправленные. Поэтому решетки ионных кристаллов относительно компактны и обладают высокой симметрией (чаще всего кубической). Наиболее компактной является решетка типа NaCl (рис. 3.2, а), которую можно рассматривать как две кубические ГЦК решетки (Na—катиона и Cl—аниона), в каждой из которых расположен один из

компонентов, смещенные одна относительно другой по оси $\langle 100 \rangle$ на половину периода решетки ($a/2$). Вместе с тем другие ионные кристаллы с такой же стехиометрической формулой обладают другим типом решеток, например: CsCl (рис. 3.2, б) — ОЦК решеткой, состоящей как бы из двух примитивных кубических решеток, смещенных одна относительно другой на половину телесной диагонали; структурный тип ZnS — с решеткой сфалерита (рис. 3.2, в), в которой две ГЦК решетки смещены на $1/4$ телесной диагонали или вюрцита (рис. 3.2, г). Различными типами решеток обладают также многие вещества со стехиометрической формулой AB_2 и другие: CaF_2 (рис. 3.2, д) — флюорита; TiO_2 (рис. 3.2, е) — рутила; SiO_2 (см. рис. 6.3, в) — кристобалита; SiO_2 (см. рис. 6.3, б) — кварца; $BaTiO_3$ (рис. 3.2, ж) — титаната бария. Ими обладают многие вещества, широко используемые в электронной технике.

На рис. 3.2, з приведено распределение электронной плотности для NaCl. Отчетливо видна повышенная электронная плотность вблизи крупного аниона (Cl).

Причина расхождения типов решетки у веществ с одинаковой стехиометрической формулой объясняется тем, что тип решетки ионного кристалла зависит не только от стехиометрической формулы, но и от относительных размеров аниона и катиона (см. гл. 1).

Условие устойчивости структуры ионных кристаллов заключается в том, чтобы ион данного знака соприкасался с ионами противоположного знака (рис. 3.3). Структура менее устойчива, если ион соприкасается одновременно с ионами обоих знаков, и наименее устойчива, если ион соприкасается только с ионами того же знака или если катион так

мал, что его размер меньше размера поры между соприкасающимися анионами. В последнем случае структура перестраивается в другую, удовлетворяющую описанным выше условиям устойчивости.

Поэтому для ионных кристаллов существуют пределы устойчивости структур различного типа (с различными координационными

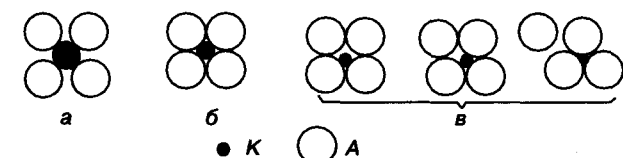
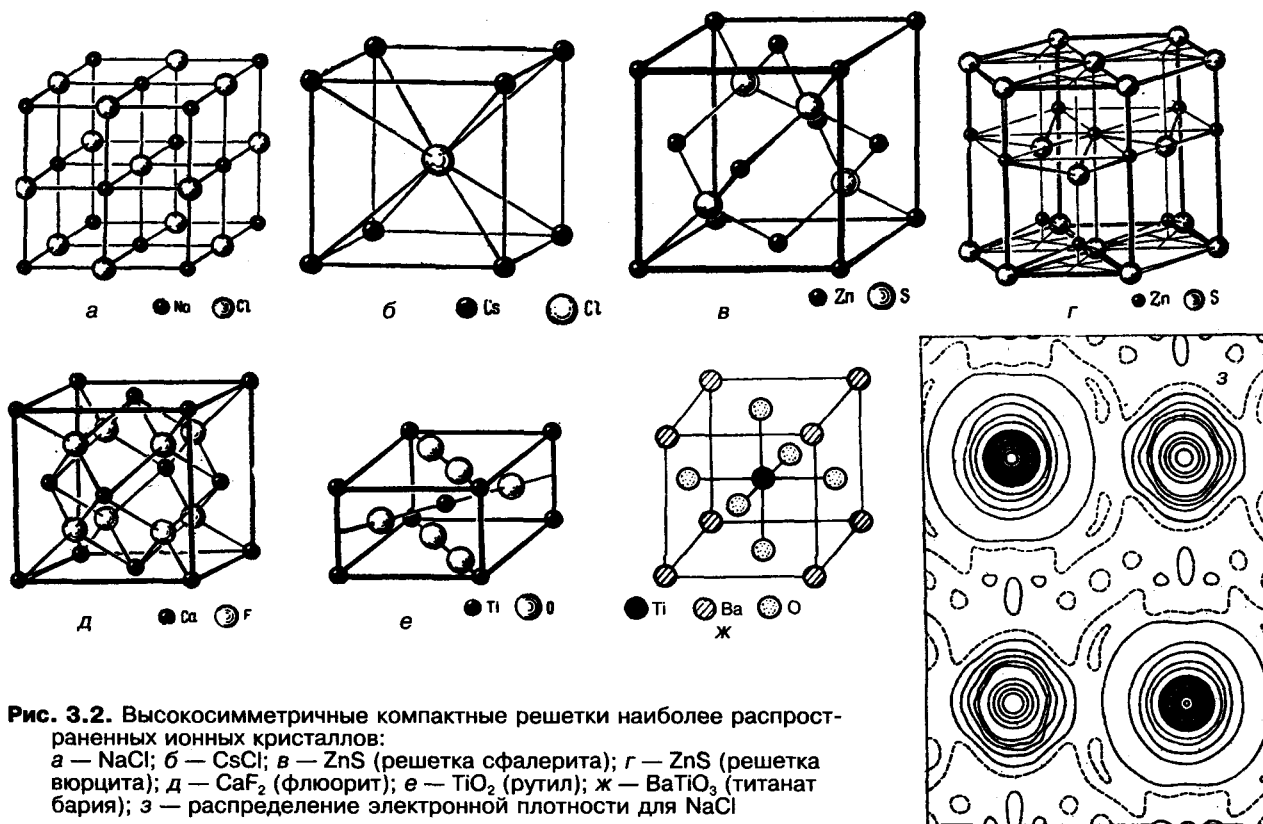


Рис. 3.3. Устойчивость структур ионных кристаллов в зависимости от относительных размеров аниона (А) и катиона (К): а — устойчивые структуры; б, в — неустойчивые

числами Z_K), которые определяются из простых геометрических соотношений.

Предельные значения отношения ионных радиусов (R_K , R_A — радиус катиона и аниона соответственно) для структур с разными координационными числами следующие:

Z_K	8	6	4	3
R_K/R_A :				
для малых R_K и R_A	0,73—1,37	0,41—0,73	0,22—0,41	0,15—0,22
для больших R_K и R_A	0,73—1,37	1,37—2,41	2,41—4,45	4,45—6,45

Энергия кристаллической решетки ионных кристаллов практически полностью характеризуется силами кулоновского взаимодействия.

Она может быть определена из уравнения Маделунга:

$$E_{\text{полн}} = -\frac{N_A Z_1 Z_2 e^2}{R_0} \alpha \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (3.6)$$

где $E_{\text{полн}}$ — энергия, необходимая для диссоциации 1 моля кристалла на газоподобные ионы; N_A — число Авогадро; α — постоянная Маделунга, учитывающая вклад в энергию решетки взаимодействия ионов разного знака, расположенных в нескольких ближайших к рассматриваемому иону координационных сферах; Z_1 и Z_2 — заряды ионов в единицах заряда электрона; R_0 — расстояние от рассматриваемого иона до ионов первой координационной сферы; n — показатель степени в выражении для межмолекулярного отталкивания (равный от 9 до 12), учитывающий силы отталкивания некулоновского происхождения.

Значение n зависит от положения элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева

и определяется эмпирически. Поправка, связанная с ним, составляет величину порядка 10 %.

Как уже отмечалось выше, размещение ионов в координационных сферах зависит от типа решетки. Оно существенно влияет на постоянную Маделунга. Рассмотрим это на примере решетки NaCl. За начало отсчета примем ион натрия (заряд $+e$). Ниже приведены число, наименование и знак заряда ионов в первых пяти координационных сферах (R — радиус первой координационной сферы) и их расстояние от исходного иона натрия:

Номер координационной сферы	1	2	3	4	5
Наименование иона	Cl	Na	Cl	Na	Cl
Число ионов и знак заряда	-6	+12	-8	+6	-24
Радиус координационной сферы	R	$R\sqrt{2}$	$R\sqrt{3}$	$R\sqrt{4}$	$R\sqrt{5}$

В этом случае энергия связи одного иона в решетке NaCl с учетом кулоновского взаимодействия равна величине

$$-\frac{e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} + \dots \right). \quad (3.7)$$

Аналогичный результат был бы получен, если бы за начало отсчета был принят ион хлора.

Знакопеременный ряд, стоящий в скобках, и есть постоянная Маделунга для решетки NaCl. Она учитывает застройку координационных сфер и расстояние между ними.

Ниже приведены значения постоянной Маделунга α , величины $\sum m$ (число ионов в формульной единице) и данные о типе решетки для ряда распространенных структур:

Соединение	Тип решетки	α	$\sum m$
Хлористый натрий	NaCl	1,75	2
Хлористый цезий	CsCl	1,76	2
Сфалерит	ZnS	6,52	2
Флюорит	CaF ₂	5,04	3
Рутил	TiO ₂	5,60	3
Корунд	Al ₂ O ₃	4,17	5

Важная особенность ионной связи — ее **поляризуемость**, вызванная поляризуемос-

тью ионов, т. е. несовпадением в них центра тяжести отрицательного и положительного зарядов.

Схемы наиболее часто встречаемой поляризуемости атомов и ионов показана на рис. 3.4. Катион K отталкивает ядро аниона A и индуцирует увеличенное число электронов на ближайшей к нему стороне аниона. Вследствие этого плотность собственного электронного облака с этой стороны у катиона уменьшается. В результате расстояние между центрами ионов уменьшается по сравнению с суммой радиусов аниона R_A и катиона R_K . Очень распространена поляризация, вызванная внешним воздействием: упругая, тепловая и т. д.

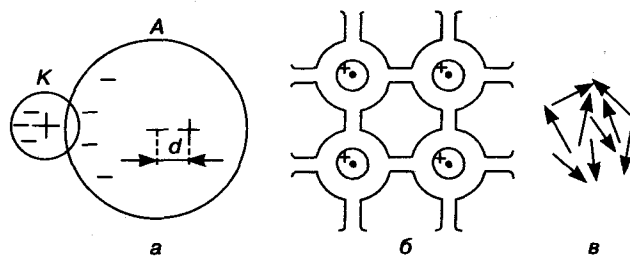


Рис. 3.4. Виды поляризации диэлектриков: а — ионная; б — электронная; в — дипольный момент; К — катион; А — анион

Ионная поляризуемость, как и другие виды поляризуемости, характеризуется **дипольным моментом** P_u , пропорциональным напряженности электрического поля и равным произведению заряда иона Z на расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов d (см. рис. 3.4):

$$P_u = \alpha^* E = Zed, \quad (3.8)$$

где α^* — коэффициент пропорциональности, называемый поляризуемостью; E — напряженность электрического поля, возникающего в ионе при смещении зарядов.

Чем больше радиус иона, тем легче он поляризуется. Поэтому анионы, как правило, поляризуются сильнее, чем катионы, а ионы элементов одной группы периодической системы поляризуются тем сильнее, чем больше номер периода. Вследствие разных размеров катиона и аниона ионные радиусы не могут

быть определены как полусумма расстояний между ближайшими разноименными ионами.

В качестве примера рассмотрим схему определения эффективных ионных радиусов в двух соединениях, изоморфных NaCl,

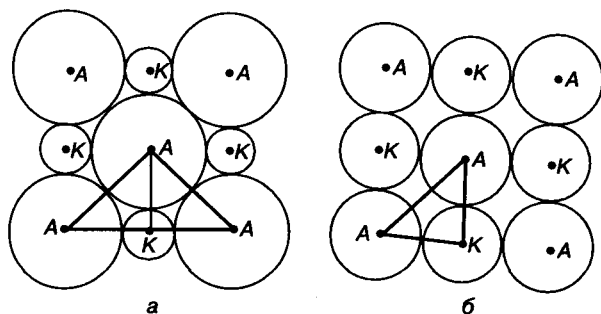


Рис. 3.5. Схемы определения эффективных радиусов аниона R_A и катиона R_K в кристаллах с решеткой типа NaCl в случае большого (а) и малого (б) различия значений R_A и R_K :
 а — $R_A \gg R_K$, период решетки $a = 2\sqrt{2}R_A$;
 б — $R_A > R_K$, период решетки $a = 2R_A + 2R_K$

расположение анионов и катионов в которых в плоскости {100} показано на рис. 3.5. Предполагается, что в ряде структур, образованных большими анионами и малыми катионами, существует непосредственный контакт между анионами и, следовательно, радиус аниона равен половине межанионного расстояния. В случае, показанном на рис. 3.5, а, межанионные расстояния обусловлены размерами анионов, а на рис. 3.5, б — суммой радиусов аниона и катиона. Размер катиона в первом случае много меньше, чем во втором.

Возьмем для примера два ионных соединения KBr и RbBr, имеющих решетку NaCl. Хотя ион калия ($2R = 0,1310$ нм) меньше иона рубидия ($2R = 0,1320$ нм), периоды решетки оказываются для обоих соединений одинаковыми и равными 2,285 нм. Это означает, что в этих соединениях расстояния обусловлены только радиусом ионов брома, которые соприкасаются по диагонали в плоскости (001). Отсюда находим радиус иона брома: $2R_{Br} = 1,600$ нм.

Зная радиус аниона и пользуясь правилами аддитивности, можно найти радиусы других катионов, образующих с бромом сходные решетки.

Так, в соединении CsBr радиус аниона Br известен, а радиус катиона Cs, который больше, чем радиусы K и Rb, неизвестен. Рентгеновскими методами определяем период решетки CsBr, который равен $2R_{Cs+} + 2R_{Br-}$. Его значение составило 1,746 нм. Так как $2R_{Br-} = 1,600$ нм, находим:

$$2R_{Cs+} = 1,746 - 2R_{Br-} = 1,746 - 1,600 = 0,146 \text{ нм, откуда } R_{Cs+} = 0,0733 \text{ нм.}$$

По данным Мотта и Гарни, все положительные ионы щелочных металлов и отрицательные ионы галогенов с полностью заполненными электронными оболочками ведут себя как несжимаемые сферы, касающиеся друг друга при равновесных расстояниях. Двадцать бинарных соединений этих ионов характеризуются примерно одинаковой малой деформируемостью (сжимаемостью). Ниже приведены наиболее достоверные, по мнению Мотта и Гарни, значения радиусов $2R$ различных ионов в галогенидах щелочных металлов:

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$2R$, нм	0,0476	0,0875	0,1310	0,1320	0,1466	1,1100	1,4750	1,6000	1,7850

Эти данные, как и приведенные выше значения R_K/R_A для различных координационных чисел (типов решетки), очень хорошо согласуются с типом структуры (NaCl и CsCl), образуемым всеми парами этих ионов.

Сведения об ионных радиусах представляют интерес не только с позиций определения и прогнозирования размеров элементарных ячеек и вообще атомной структуры ионных кристаллов. Данные о зависимости размеров ионов от степени ионизации позволяют получать важную информацию об энергии связи электронов разных орбиталей с ядром. Эти данные облегчают также понимание поведения растворенных легирующих неизоэлектронных примесей в полупроводниках. Будучи растворенными в полупроводниках, они либо отдают электрон и становятся донорами, либо захватывают электрон и ведут себя как акцепторы. Оставаясь неионизованными атомами, они не дают вклада в концентрацию носителей заряда. Данные об ионных радиусах

и периодах решетки раствора позволяют судить о типе раствора (замещение, внедрение) и о концентрации растворенной примеси. Кроме того, эти данные объясняют, почему примеси, которые, исходя из валентности, должны вести себя как акцепторы, практически ведут себя так, только если они растворены по принципу замещения. В позициях внедрения они почти никогда не являются акцепторами. Они либо не ионизованы, т. е. электрически нейтральны, либо ведут себя как доноры, отдавая электрон. Причины этого хорошо объясняют данные табл. 3.2, из которых

видно, что у отрицательных ионов, захвативших электрон, резко возрастают ионные радиусы за счет новых электронных оболочек. Размещение таких больших ионов в междоузлиях матрицы (в позициях внедрения) энергетически (из-за искажений решетки) крайне затруднено.

Атомная структура чисто ионных кристаллов, к которым относятся щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК), в силу своей неаправленности и гомодесмичности относительно проста: это решетки типа NaCl, CsCl, вюрцит. Они находят важное практическое

Таблица 3.2. Ионные радиусы (в нанометрах) некоторых элементов с различной степенью и знаком ионизации*

Номер периода	Номер группы											
	Подгруппа А											
	II		III		IV		V		VI		VII	
2	Be	0,112										
	Be ²⁺	0,035										
4	Ca	0,197	Sc	0,166	Ti	0,147	V	0,136	Cr	0,130	Fe	0,126
	Ca ²⁺	0,099	Sc ³⁺	0,081	Ti ³⁺	0,076	V ²⁺	0,088	Cr ³⁺	0,083	Fe ²⁺	0,074
					Ti ⁴⁺	0,068	V ⁴⁺	0,063	Cr ⁵⁺	0,052	Fe ³⁺	0,064
							V ⁵⁺	0,059				
5	Sr	0,215	Y	0,182	Zr	0,160	Nb	0,147	Mo	0,139	Ru	0,134
	Sr ²⁺	0,112	Y ³⁺	0,092	Zr ³⁺	0,079	Nb ⁴⁺	0,074	Mo ⁴⁺	0,070	Ru ⁴⁺	0,061
							Nb ⁵⁺	0,069	Mo ⁶⁺	0,062		
6	Ba	0,224	La	0,186	Hf	0,182	Ta	0,147	W	0,141	Os	0,135
	Ba ²⁺	0,134	La ³⁺	0,092	Hf ⁴⁺	0,078	Ta ⁵⁺	0,068	W ⁴⁺	0,070	Os ⁴⁺	0,068
			La ⁴⁺	0,090					W ⁶⁺	0,062		
Подгруппа В												
	I		II		III		IV		V		VI	
2					B	0,088	C	0,077	N	0,070		F
					B ³⁺	0,023	C ⁴⁺	0,016	N ⁵⁺	0,016		F ¹⁻
							C ⁴⁻	0,260	N ³⁻	0,140		
3					Al	0,143	Si	0,117	P	0,110	S	0,104
					Al ³⁺	0,051	Si ⁴⁺	0,039	P ²⁺	0,044	S ⁴⁺	0,030
									P ⁵⁺	0,035	S ²⁻	0,140
									P ³⁻	0,185		
4			Zn	0,137	Ga	0,197	Ge	0,122	As	0,118	Se	0,114
			Zn ²⁺	0,074	Ga ³⁺	0,062	Ge ²⁺	0,073	As ³⁺	0,058	Se ⁴⁺	0,050
							Ge ⁴⁺	0,053	As ⁵⁺	0,046	Se ⁶⁺	0,042
									As ³⁻	0,191	Se ²⁻	0,193
5			Cd	0,154	In	0,167	Sn	0,140	Sb	0,136	Te	0,132
			Cd ²⁺	0,097	In ³⁺	0,081	Sn ²⁺	0,093	Sb ³⁺	0,076	Te ¹⁺	0,099
							Sn ⁴⁺	0,071	Sb ³⁻	0,208	Te ²⁻	0,221
6			Hg	0,157			Pb	0,140	Bi	0,146		I
			Hg ²⁺	0,110			Pb ²⁺	0,120	Bi ³⁺	0,074		I ⁵⁺
							Pb ⁴⁺	0,084	Bi ³⁻	0,213		I ¹⁻

* Атомные радиусы $R_{\text{ат}}$ неионизованных элементов даны для координационного числа $Z_{\text{к}} = 12$, кроме элементов IVB—VIIВ подгрупп, для которых $R_{\text{ат}}$ даны для $Z_{\text{к}} = 4$.

применение, базирующееся на ряде их свойств.

1. Вследствие большой ширины запрещенной зоны (>4 эВ) они прозрачны в достаточно широком диапазоне длин волн — от ультрафиолетовых до субмиллиметровых. Благодаря этому ЩГК — наиболее распространенный материал в силовой лазерной оптике (так называемой проходной оптике) — для разного рода пропускающих линз, призм фильтров, элементов узлов вывода излучений мощных CO_2 -лазеров (см. гл. 6). ЩГК, легированные примесями, вводящими в запрещенную зону центры окраски и активирующие центры, эффективно используются в качестве квантовых генераторов с излучением в диапазоне 0,02—0,29 мкм.

2. ЩГК широко используются для детекторов радиационного излучения и сцинтилляционных счетчиков для раздельной регистрации ядерных частиц и γ -квантов.

3. Малые потери энергии при прохождении звука и малая скорость звука обеспечивают эффективное использование ЩГК в акустике в качестве звукопроводов больших размеров, в радиолокации для изготовления линий задержки — устройств для воспроизведения с отставанием на заданный интервал времени ультразвуковых сигналов.

4. ЩГК обладают высоким электросопротивлением за счет особенностей характера проводимости: а) ионной проводимости, связанной с массопереносом ионов, характерным малой скоростью; б) прыжковой проводимости.

К недостаткам ЩГК относятся их высокая гигроскопичность и низкая механическая прочность. Перспективным методом их упрочнения является термомеханическая обработка — пластическая деформация при повышенных температурах, вызывающая увеличение плотности дислокаций и полигонизацию (см. гл. 20), без существенного ухудшения оптических свойств.

Вопрос о роли вклада ионной связи в свойства веществ со сложными ковалентно-ионными, ковалентно-металлически-ионными связями будет рассмотрен ниже (см. гл. 6 и 20).

§ 2. Ван-дер-ваальсова (поляризационная) связь

Ван-дер-ваальсова связь (ВдВ-связь), как и ионная, обусловлена кулоновским взаимодействием между разноименными зарядами, центры тяжести которых смещены друг относительно друга (см. гл. 1). Но если в случае ионной связи разноименные заряды принадлежат разным атомам — катионам и анионам, то в случае ВдВ-связи разноименные заряды, смещенные друг относительно друга (диполи), создаются внутри данного атома (молекулы) за счет поляризации зарядов ядра и электронов при тепловых колебаниях атомов, вследствие существенно разной массы ядра и электронов, — так называемая **электронная поляризация**.

Диполь внутри атома индуцирует возникновение диполей в соседних атомах и соответствующее кулоновское взаимодействие между ними. Величина и направление каждого диполя в данном атоме меняются с частотой, примерно равной частоте тепловых колебаний.

ВдВ-связь относится к слабым связям. Кроме того, энергия ВдВ-связи $E_{\text{ВдВ}}$ очень резко убывает с увеличением расстояния между атомами r_0 (молекулами) по закону $E_{\text{ВдВ}} \approx 1/r_0$.

Таким образом, при отклонении атомов друг от друга за счет тепловых флуктуаций на расстояния $r > r_0$ ВдВ-связи резко ослабляются.

Из сказанного выше о природе поляризации, ответственной за ВдВ-связи, следует, что этот тип связи должен быть присущ атомам всех веществ без исключения. Но у атомов тех веществ, у которых наряду с ВдВ-связями имеются и другие (сильные) связи, ВдВ-связи или практически не проявляются на их фоне (если сильные связи изотропны), или проявляются лишь в тех направлениях, в которых сильные связи слабы (см. элементы V и VI групп).

У тех элементов Периодической системы, у которых внешние валентные оболочки заполнены электронами полностью, сильные

связи не проявляются (см. гл. 1). В этом случае ВдВ-связи являются единственными. Поэтому элементы VIIIB подгруппы — инертные (благородные) газы — химически очень инертны и, как правило, не образуют соединений. ВдВ-связи ответственны также за то, что элементы VIIIB подгруппы обладают самой низкой температурой плавления $T_{пл}$ (табл. 3.3).

Таблица 3.3. Температура плавления ($T_{пл}$) и расстояние (d) между центрами положительных и отрицательных зарядов у элементов VIIIB подгруппы

Элемент	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$T_{пл}, K$	1	24,6	87,7	115,7	160,1	—
Порядковый номер z	2	10	18	36	54	86
d, nm	0,2	0,16	0,16	0,192	0,198	0,218

Как следует из табл. 3.3, у элементов VIIIB подгруппы в отличие от элементов других групп, где в связях участвуют s - и $s + p$ -электроны, с увеличением номера периода $T_{пл}$ повышается (прочность связи растет), несмотря на увеличение размеров атомов и длины связи. Это обусловлено увеличением расстояния d и дипольного момента P .

Высокая инертность благородных газов лежит в основе их широкого применения как противоокисляющей среды. Аргон используют в твердотельной электронике, особенно на основе кремния, для предотвращения или ослабления эффекта образования на поверхности пленки окисла; в вакуумной электронике: в вольфрамовых лампах накаливания для снижения скорости испарения вольфрамовых нитей накаливания. Гелий широко применяют в космической технике для вытеснения жидкого кислорода и водорода; в ракетах, на атомных электростанциях в качестве теплоносителя, для вытеснения кислорода и предотвращения окисления при высокотемпературных испытаниях и процессах; для безопасного наполнения дирижаблей и т. д.

Важной особенностью гетеродесмических веществ, обладающих, кроме ковалентной или ионной связи, и долей ВдВ-связей, является

то, что при нагреве вначале рвутся более слабые ВдВ-связи. Этот процесс называют **сублимацией**. При дальнейшем повышении температуры рвутся более сильные ковалентные (или ионные) связи — это процесс **диссоциации**.

Энергия сублимации по величине примерно на порядок меньше энергии диссоциации. Так, энергия сублимации хлора на молекулы составляет 0,2 эВ, а энергия диссоциации молекул на атомы ~2,5 эВ.

С наличием у определенных веществ разделенных по температуре процессов сублимации и диссоциации связана возможность получения жидких полупроводников на основе элементов VIIB группы и другие важные явления.

Гомодесмические ВдВ-связи не направлены. Поэтому соответствующие вещества обладают простыми кубическими решетками, как правило ГЦК, в отличие от веществ с гетеродесмическими связями, одной из составляющих которых являются ВдВ-связи.

§ 3. Металлическая связь

Химические связи простых и переходных металлов

К металлам относятся две большие группы веществ: простые и переходные металлы.

Простые металлы — вещества, у которых валентные оболочки содержат только s - или $s + p$ -электроны. К ним относятся элементы I—II групп.

Переходные металлы — вещества, у которых при наличии ns -электронов с увеличением порядкового номера элемента заполняются не np -, а $(n - 1)d$ - и $(n - 2)f$ -орбитали. В результате валентными электронами, участвующими в связях в переходных металлах, являются не только ns -, но и $(n - 1)d$ - и $(n - 2)f$ -электроны. К ним относятся элементы IIIA—VIIIA подгрупп.

Металлическая связь простых металлов слабее ковалентной. Валентные электроны металлов в силу ряда причин (экранирование ядер электронами более глубоких уровней и др.) слабее связаны с ядром, легче отрыва-

ются от ядер, образуя как бы коллективизированный электронный газ, и свободно перемещаются от ядра к ядру.

Главное отличие в электронной подсистеме металлов от других твердых тел заключается в том, что в металлах валентная зона занята электронами лишь частично. Поэтому электропроводность металла связана с движением электронов в валентной зоне, а концентрация носителей заряда очень слабо зависит от температуры.

Следующим важнейшим отличием металлов является ненаправленность и ненасыщенность их химических связей (см. гл. 1, § 6).

Для большинства металлов следствием ненаправленности связи являются сферическая симметрия силовых полей валентных электронов и вытекающая отсюда высокая симметрия и большая компактность структур. Наиболее распространены среди металлов плотноупакованные решетки с координационным числом $Z_k = 12$ (ГЦК и ГК) и 8 (ОЦК). Только четыре металла (из 40) обладают сложными решетками. Типы решеток металлов приведены в табл. 3.4 и на рис. 3.6.

ГЦК решетка (см. рис. 3.6, а). Коэффициент компактности η ГЦК и ГК решетки имеет максимальное значение из всех возможных для решеток, построенных из атомов одного сорта ($\eta = 0,74$). В ГЦК решетке максимально плотно упакованы плоскости $\{111\}$ и направления $\langle 110 \rangle$. Плоскости $\{111\}$ чередуются в последовательности ABCABC..., т. е. пози-

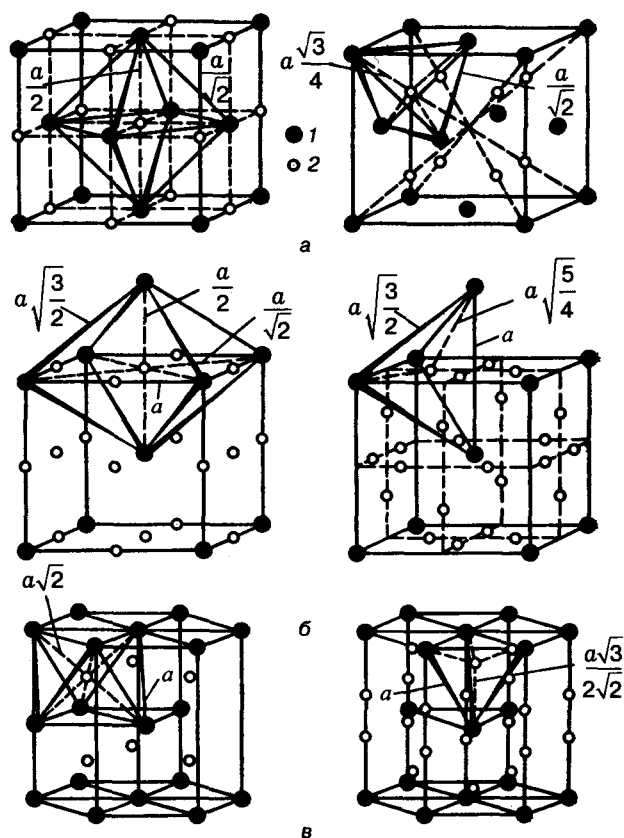


Рис. 3.6. Наиболее распространенные типы решеток металлов:
а — ГЦК; б — ОЦК; в — ГК; 1 — атомы;
2 — пустоты.
Позиции октаэдрических пустот (пор) — слева,
тетраэдрических — справа

Таблица 3.4. Типы решеток металлов в соответствии с их расположением в Периодической системе Д. И. Менделеева

Номер подгруппы													
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB	IIB	IIIB	IVB
Li O	Be K												
Na O	Mg K											Al Г	
K O	Ca Г	Sc K	Ti K, O	V O	Cr O, K	Mn C	Fe O, Г	Co K, Г	Ni Г, K	Cu Г	Zn K	Ga C	
Rb O	Sr Г	Y K	Zr K, O	Nb O	Mo O	Tc K	Ru K	Rh Г	Pd Г	Ag Г	Cd	In C	
Cs O	Ba O	РЗМ K, Г, O	Hf K	Ta O	W O	Re K	Os O	Ir Г	Pt Г	Au Г	Hg C	Tl K, O	Pb Г

Обозначения: Г — ГЦК; О — ОЦК; К — ГК; С — специальные; РЗМ — редкоземельные металлы.

ции атомов первого слоя повторяются в четвертом. Число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, равно 4.

ГЦК решетка содержит два типа междоузлий, в которых могут, в частности, располагаться (внедряться) примесные атомы малых размеров (H, N, C, B). Эти междоузлия находятся между атомами, центры которых совпадают с вершинами октаэдра и тетраэдра, и называются *октаэдрическими* и *тетраэдрическими пустотами* (порами) соответственно. Позиции этих пустот показаны на рис. 3.6. Максимальный радиус сферы, которая может быть вписана в октаэдрическую пустоту $R_{\text{окт}} = 0,412R_{\text{ат}}$, а в тетраэдрическую $R_{\text{тетр}} = 0,225R_{\text{ат}}$ (где $R_{\text{ат}}$ — радиус атома). На элементарную ячейку приходится четыре октаэдрических и восемь тетраэдрических междоузлий.

ОЦК решетка (см. рис. 3.6, б) менее компактна: $\eta = 0,68$. Наиболее плотно упакованы плоскости $\{110\}$ и направления $\langle 111 \rangle$. ОЦК решетка содержит также два типа междоузлий, позиции которых показаны на рис. 3.6, б. В элементарной ячейке 6 октаэдрических ($R_{\text{окт}} = 0,154R_{\text{ат}}$) и 12 тетраэдрических ($R_{\text{тетр}} = 0,291R_{\text{ат}}$) междоузлий. Таким образом, несмотря на меньшую компактность ОЦК решетки (т. е. больший общий объем пустот по сравнению с ГЦК решеткой), объем отдельных междоузлий в ней меньше, чем в ГЦК решетке.

Это является, видимо, причиной малой предельной растворимости примесей внедрения в ОЦК металлах. Она, как правило, много меньше, чем в ГЦК-металлах. Так, растворимость углерода при 720 °С в ГЦК-железе (γ -Fe) составляет 0,8 %, а в ОЦК-железе (α -Fe) — только ~0,02 % (см. рис. 3.13).

ГК решетка (см. рис. 3.6, в) относится к плотнейшим упаковкам: $\eta = 0,74$. Максимально плотно упакованы плоскости $\{0001\}$ и направления $\langle 1120 \rangle$. Слои плотнейшей упаковки чередуются в последовательности АВАВАВ... вместо АВСАВС... в ГЦК решетке.

Междоузлия по числу на элементарную ячейку и объему такие же, как и в ГЦК решетке (см. рис. 3.6, в).

В ГК решетке, построенной из атомов, имеющих форму равновеликих сфер,

$c/a = 1,633$. Однако у большинства металлов с ГК решеткой $c/a \neq 1,633$. Минимальную величину c/a имеет бериллий ($c/a = 1,568$), максимальную — кадмий ($c/a = 1,886$). Можно предположить, что это является следствием некоторой направленности связей и анизотропии электронной плотности.

Экспериментально ненаправленность связей у металлов подтверждается тем, что: а) электронная плотность валентных электронов практически равномерно распределена по объему металлических кристаллов; б) решетки металлов характеризуются высокой компактностью — каждый атом окружен максимальным или близким к нему числом соседей.

У многих металлов число атомов в первой координационной сфере равно максимально возможному: для атомов одного размера — 12 (решетки ГЦК и ГК) вместо 4, 3, 2 и 1 у веществ с ковалентными связями (см. § 5 и 6). Вместе с тем у большей части металлов (более 40) координационное число, оставаясь высоким (8), все же меньше максимально возможного. Вероятные причины этого рассмотрены ниже.

Ненасыщенность металлических связей проявляется в том, что металлы, как правило, способны образовывать твердые растворы неизовалентных примесей большой концентрации — проценты и десятки процентов, вместо сотых долей процента и менее в случае веществ с ковалентными связями. Предельная растворимость в металлах неизовалентных примесей сложным образом зависит от ряда факторов. Рассмотрим некоторые наиболее важные из них, установленные эмпирическим путем.

Существенную роль играет предельная электронная концентрация зон Бриллюэна. Напомним (см. гл. 1), что максимальному значению импульса электрона p_{max} отвечает максимальная энергия электронов в данной зоне E_{max} , и что первая зона Бриллюэна может вместить все электроны, для которых

$$\lambda_{\text{min}} > 2d_{\text{max}}, \quad (3.9)$$

где λ_{min} — минимальная длина волны электрона; d_{max} — максимальное межплоскостное расстояние для данной решетки.

Плотность состояний $N(E)$ изменяется в пределах зоны Бриллюэна пропорционально $E^{1/2}$. На границах зон Бриллюэна зависимость $N(E)$ перестает быть параболической (рис. 3.7).

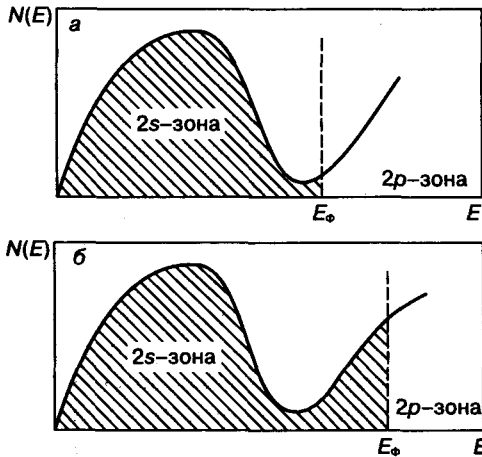


Рис. 3.7. Перекрывание зон разрешенных энергий валентных электронов при малой (а) и большой (б) плотности состояний вблизи уровня Ферми близко расположенных орбит

Знание строения зон Бриллюэна и их емкости (плотности состояний в зонах), а также распределения электронов по энергиям — кривые $N(E)$ — позволяет определить энергию Ферми.

В металлах существует корреляция между величиной энергии связи и энергией Ферми ($E_{\text{св}}$ или E_F):

$$E_{\text{св}} = A^* E_{\text{макс}}, \quad (3.10)$$

где A^* — коэффициент, зависящий от природы металла ($A^* < 1$).

В случае перекрывания соседних зон свойства веществ будут существенно различаться в зависимости от плотности состояний вблизи уровня Ферми. Так, из двух веществ, зонная структура которых показана на рис. 3.7, более металлический характер будет иметь вещество с зонной структурой, соответствующей рис. 3.7, б, так как у него плотность состояний вблизи уровня Ферми больше и большее число электронов может участвовать в электропроводности.

В общем случае для металлов, у которых число валентных электронов больше, чем

емкость первой зоны Бриллюэна, поверхность Ферми располагается не в этой зоне Бриллюэна.

Предел насыщенности и соответственно растворимости неизовалентных примесей определяется заполнением зоны Бриллюэна, но с учетом ряда рассмотренных выше и других ограничивающих факторов.

Потолок первой зоны Бриллюэна для кристаллов, в которых дифракция электронов идет только от одного семейства плоскостей, соответствует значению $h/p_{\text{макс}} = 2d_{\text{макс}}$ (где h — постоянная Планка).

Определим значение предельной электронной концентрации для первой зоны Бриллюэна веществ с кубической решеткой в предположении, что в них действует сформулированное выше условие для одного семейства плоскостей. Для этого случая

$$\frac{h}{p_{\text{макс}}} = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (3.11)$$

где h, k, l — индексы плоскостей с максимальным межплоскостным расстоянием; a — период решетки.

После подстановки значения $p_{\text{макс}}$, равно-

$$\text{го } p_{\text{макс}} = \frac{h}{2} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{1/3}, \text{ имеем}$$

$$\frac{h}{\frac{h}{2} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{1/3}} = \frac{2a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}},$$

(где N — число электронов в объеме пространства; V — откуда после возведения в куб получаем

$$\frac{3N}{\pi V} a^3 = (h^2 + k^2 + l^2)^{3/2}. \quad (3.12)$$

Если принять V равным объему элементарной ячейки ($V = a^3$), а N — числу валентных электронов, приходящихся на одну элементарную ячейку, то

$$N = \frac{\pi}{3} (h^2 + k^2 + l^2)^{3/2}. \quad (3.13)$$

Для оценки «емкости» первой зоны Бриллюэна в случае металлов и сплавов на их основе электронную концентрацию удобнее вы-

ражать числом электронов, приходящихся не на ячейку $N_{\text{яч}}$, а на атом $N_{\text{ат}}$:

$$N_{\text{ат}} = \frac{N_{\text{яч}}}{n} = \frac{\pi}{3n} (h^2 + k^2 + l^2)^{3/2}, \quad (3.14)$$

где n — число атомов, приходящихся в решетке на одну элементарную ячейку.

Емкость первой зоны Бриллюэна для ОЦК решетки, для которой $(hkl) \equiv (110)$ и $n = 2$, будет

$$N_{\text{ат}} = \frac{\pi}{3 \cdot 2} \cdot 2^{3/2} = 1,48,$$

а для ГЦК решетки, для которой (hkl) составляет (111) и $n = 4$.

$$N_{\text{ат}} = \frac{\pi}{3 \cdot 4} \cdot 3^{3/2} = 1,36,$$

т. е. емкость первой зоны у ОЦК-металлов оказывается больше, чем у ГЦК-металлов.

Приведенный упрощенный количественный результат хорошо объясняет некоторые закономерности, связанные с изменением типа решетки при достижении предельной растворимости металлов разной валентности в металлах IV подгруппы и др.

Так, для чистой меди, имеющей ГЦК решетку, при «предельной емкости» первой зоны Бриллюэна 1,36 эл./ат. фактическая концентрация составляет 1 эл./ат. Поэтому в меди могут хорошо растворяться элементы с большей валентностью, и тем в большей концентрации, чем меньше валентность. При растворении элементов II, III, IV групп (Zn, Al, Sn) предельная электронная концентрация достигается при растворении 18, 12 и 6 % (ат.) соответствующего элемента (рис. 3.8). Растворение в количестве, превышающем указанное, вызывает перестройку решетки из ГЦК в другую, с большей емкостью первой зоны Бриллюэна, в частности в ОЦК решетку.

Представление о роли электронной концентрации имеет, кроме отмеченных выше, еще немало подтверждений. Так, в системе Cu—Zn и других системах на основе благородных металлов установлено, что ряд фаз являются стабильными при определенных электронных концентрациях: 1,50; 1,60; 1,75.

Большой ряд соединений разного состава (так называемые **электронные соединения**) с идентичной атомной структурой обладает и идентичной электронной концентрацией: $3/2$ — порядка 90 соединений, $21/13$ — больше 15 соединений, $7/4$ — больше 15 соединений.

Наличием четкого соотношения между структурой соединений и электронной концентрацией характерен

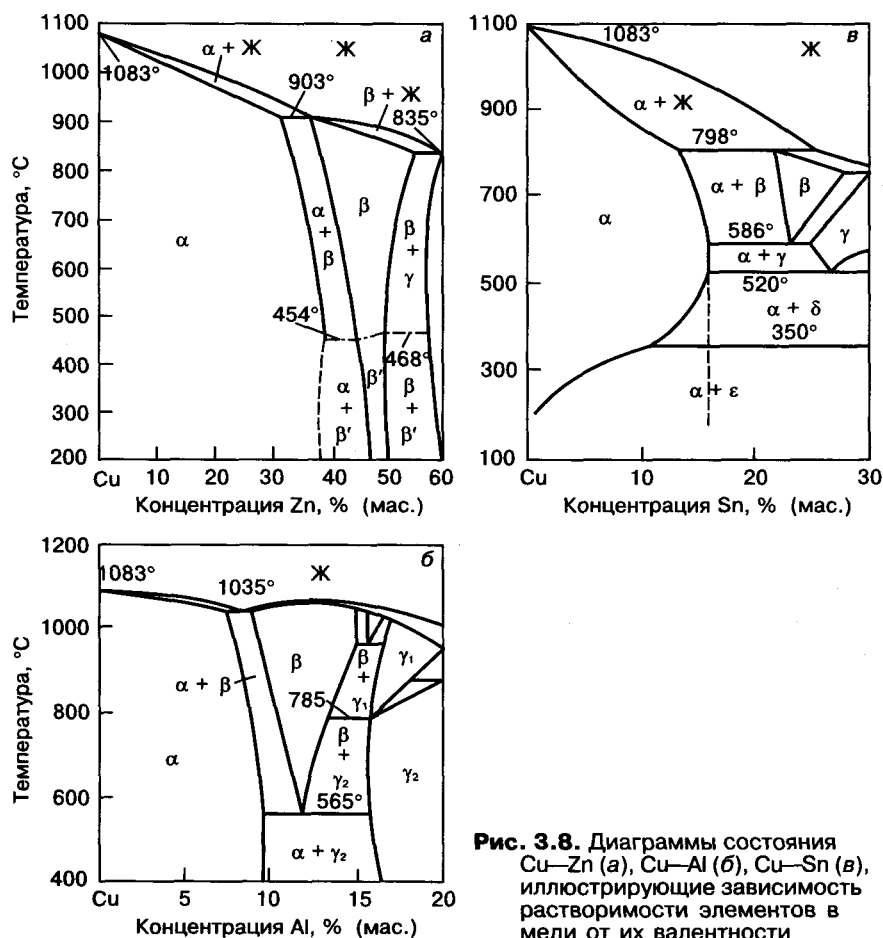


Рис. 3.8. Диаграммы состояния Cu—Zn (а), Cu—Al (б), Cu—Sn (в), иллюстрирующие зависимость растворимости элементов в меди от их валентности

другой важный класс соединений — так называемые фазы внедрения.

Необходимо, однако, учитывать, что конкретные значения предельной растворимости, приведенные для меди, не являются справедливыми для всех металлов с ГЦК решеткой. Эти значения отличны у элементов второй и следующих групп.

Так, у чистого алюминия (IIIB подгруппа), имеющего, как и медь, ГЦК решетку, электронная концентрация составляет уже 3 эл./ат., т. е. более чем вдвое превышает предельную концентрацию электронов в ГЦК решетке меди. Причина этого заключается, видимо, в том, что в алюминии зоны Бриллюэна s - и p -электронов перекрываются и емкость перекрывающихся областей намного превышает емкость первой зоны Бриллюэна s -электронов. Пока эта емкость не поддается простому расчету, аналогичному приведенному выше.

Перекрывание зон дозволённых энергий для электронов соседних орбиталей является вообще характерной особенностью металлов. Это относится не только к орбиталям одной оболочки, как это показано на рис. 3.7 для $2s$ и $2p$ для Be и B, а также $3s$ и $3p$ для Si и Mg, но и к соседним орбиталям разных оболочек, например $4s$ и $3d$ у переходных металлов (см. рис. 1.5).

Есть ряд ограничительных факторов, которые приводят к уменьшению предельной концентрации твердых растворов. Так, большая разница в атомных радиусах растворителя и примеси уменьшает растворимость. В соответствии с моделью Блоха не учитывают электростатическое взаимодействие движущихся электронов друг с другом, пренебрегают непостоянством периодического потенциала, меняющегося от иона к иону при наличии растворенных примесей, и связанным с этим локальным отклонением межатомных расстояний от среднего.

На зависимость предельной концентрации примеси от ее валентности влияет также значение $E_{\max}$. Если валентность примеси больше валентности растворителя, то растет отноше-

ние N/V и соответственно $E_{\max}$. При определенных условиях это может воспрепятствовать дальнейшему растворению примеси.

Размеры атомных радиусов (периодов решетки) у простых металлов увеличиваются в пределах подгруппы сверху вниз. При сохранении типа решетки это означает рост V и снижение $E_{\max}$ (табл. 3.5), а также, как правило, уменьшение предельной концентрации примеси с увеличением ее валентности.

Таблица 3.5. Корреляция между периодом решетки IA и IB подгрупп и физическими свойствами металлов

Металл	Период решетки, нм	N/V , см ⁻³	$E_{\max}$ (E_F), эВ
Подгруппа IA (решетка ОЦК)			
Li	0,350	$4,70 \cdot 10^{22}$	4,72
Na	0,428	$2,65 \cdot 10^{22}$	3,23
K	0,434	$1,40 \cdot 10^{22}$	2,12
Подгруппа IB (решетка ГЦК)			
Cu	0,360	$8,45 \cdot 10^{22}$	7,00
Ag	0,407	$5,85 \cdot 10^{22}$	5,48
Au	0,410	$5,90 \cdot 10^{22}$	5,51

Простые металлы в периодической системе. Области применения

Щелочные металлы (подгруппы IA). Все щелочные металлы имеют ОЦК решетку с коэффициентом компактности $\eta = 0,68$, а их первая зона Бриллюэна представляет собой ромбододекаэдр. Электронная концентрация в них составляет 1 эл./ат., и поэтому зона Бриллюэна заполнена лишь частично, а поверхность Ферми представляет собой сферу.

В табл. 3.6 приведены некоторые свойства простых металлов. Видна корреляция между положением металла в периодической системе и его свойствами. С увеличением атомного номера возрастает период решетки, снижаются энергия связи (и соответственно температура плавления), энергия Ферми, растет подвижность электронов, уменьшается эффективная масса электрона¹ m^* .

¹ При движении электрона в периодическом поле кристаллической решетки траектория и скорость его движения под влиянием многих факторов сложным образом отличаются от случая его свободного движения. Для описания движения электрона в этом случае в выражение для свободного движения электрона вместо массы электрона m введена условная величина — эффективная масса m^* , учитывающая усредненное влияние всех дополнительных факторов.

Таблица 3.6. Некоторые свойства простых металлов

Номер подгруппы	Металл	z	Тип решетки	Период решетки, нм		T_m, K	$d, \text{г/см}^3$	$\rho, 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	$\alpha \cdot 10^6$ (при $0^\circ C$), K^{-1}	$\kappa, \text{Вт/(м} \cdot K)$	m^*	$\mu, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$E, 10^{10} \text{ Н/м}^2$	$G, 10^{10} \text{ Н/м}^2$	A, эВ
				a	c										
IA	Литий	3	ОЦК	0,350	—	459	0,584	8,5	56	71	1,33	18	—	0,43	2,38
IA	Натрий	11	ОЦК	0,428	—	371	1,0066	4,27	68	133	0,965	53	—	0,33	2,35
IA	Калий	19	ОЦК	0,434	—	340	0,87	6,15	84	100	0,86	—	—	0,13	2,22
IA	Рубидий	37	ОЦК	0,562	—	312	1,532	11,6	90	108	0,78	—	—	0,04	4,0
IA	Цезий	55	ОЦК	0,608	—	303	1,873	15	97	20	0,73	—	—	0,76	1,81
IB	Медь	29	ГЦК	0,3608	—	1356	8,93	1,59	16,6	400	1,0	—	11,2	4,15	4,40
IB	Серебро	47	ГЦК	0,4078	—	1233	10,51	1,468	19	418	1,0	—	8,05	2,59	4,30
IB	Золото	79	ГЦК	0,4070	—	1330	19,30	2,065	14	310	0,994	—	8,06	2,91	4,30
IIA	Бериллий	4	ГК	0,228	0,358	1559	1,84	2,78	8,6	182	—	—	—	1,46	3,92
IIA	Магний	12	ГК	0,320	0,520	924	1,741	3,94	25,1	165	—	—	4,1	1,0	3,64
IIA	Кальций	20	ГЦК	0,556	—	1123	1,55	4	22,5	98	—	—	—	0,76	2,80
IIA	Барий	56	ГЦК	0,501	—	977	3,78	36	19,0	—	—	—	—	0,5	—
IIIB	Цинк	30	ГК	0,2665	0,4947	693	6,92	5,45	30	111	0,85	—	12,7	0,4	4,24
IIIB	Кадмий	48	ГК	0,2979	0,5617	593	8,648	6,73	89	93	0,75	—	5,2	0,2	4,10
IIIB	Ртуть	80	C	0,3005	—	234	14,193	—	41	8,45	—	—	—	—	4,52
IIIB	Алюминий	13	ГЦК	0,4049	—	933	2,70	2,50	22,6	207	0,96	—	6,85	2,45	4,25
IIIB	Галлий	31	O	0,4520	0,7661	303	6,093	13,7	18	41	—	—	—	0,4	3,46
IIIB	Индий	49	O	0,3252	0,4947	429	7,28	8,2	56	88	—	—	5,2	0,37	3,8
IIIB	Таллий	81	ГК	0,3450	0,5526	575	11,86	17,6	—	63	—	—	—	0,4	3,7
IVB	β -олово белое	50	T	0,5831	0,3181	504	7,295	12,8	30,5	65	—	—	4,06	0,20	11,38
IVB	Свинец	83	ГЦК	0,4940	—	600	11,342	19,3	28,3	35	—	—	1,5	4,7	0,5
IIIB	Бор	5	Тетраэдр. Ромбич.	0,1014	—	2348	23	10	65,3	60	—	—	—	—	—

Обозначения: z — порядковый номер; a и c — периоды решетки; d — плотность; ρ — удельное электрическое сопротивление; α — коэффициент термического расширения; κ — теплопроводность; m^* — эффективная масса электрона; μ — подвижность электронов; E — модуль Юнга; G — модуль сдвига; A — работа выхода; C — специальная; T — тетрагональная; O — орторомбическая.

Металлы IV подгруппы. Представляет интерес сопоставление структуры щелочных металлов и металлов IV подгруппы — меди, серебра и золота, имеющих валентную оболочку $ns^1(n-1)d^{10}$. Эти металлы в отличие от щелочных кристаллизуются в ГЦК решетку. Их первая зона Бриллюэна представляет собой кубоктаэдр, а сами эти вещества — хорошие проводники.

Кубоктаэдр является менее симметричной фигурой, чем ромбододекаэдр. Поверхность Ферми у этих веществ деформируется зоной Бриллюэна: она как бы «присасывается» к граням $\{111\}$ зоны Бриллюэна. Это приводит к тому, что поверхность Ферми из закрытой (подобной той, которая реализуется у металлов IA подгруппы) переходит в открытую (рис. 3.9).

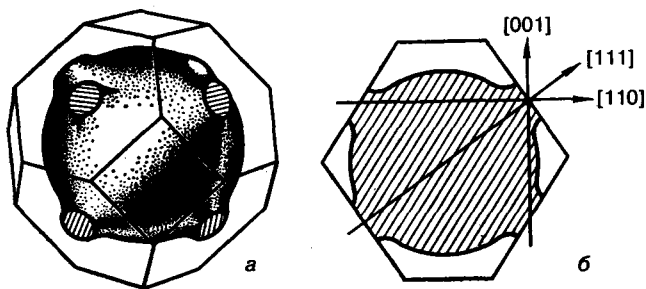


Рис. 3.9. Поверхность Ферми в меди, серебре и золоте (а) и ее сечение (б)

Таким образом, поверхность Ферми у этих веществ образует систему сфер, соединенных перешейками в направлениях $\langle 111 \rangle$. Последнее вызвано тем, что $(n-1)d$ -подоболочки у них целиком заполнены, валентные s - и p -зоны сильно перекрываются и плотность состояний у E_F высока.

Особенностью меди, серебра и золота является также их очень малая по сравнению с щелочными металлами сжимаемость. Связано это с тем, что заполненные $(n-1)d$ -подоболочки этих металлов относительно велики, а заполненные подоболочки плохо сжимаются.

Медь широко используют для электротехнических целей, а сплавы на ее основе — латуни и бронзы — как конструкционные материалы. Золото, а также сплавы на его основе, включая сплавы $Au-Ag$, применяют в качестве контактных материалов в полупро-

водниковых приборах. Медь и серебро являются основными компонентами полупроводниковых соединений $A^I B^{VII}$.

Металлы подгрупп IIА и IIВ. В подгруппах IIА и IIВ также расположены простые металлы: бериллий, магний, кальций и стронций (IIА); цинк, ртуть и кадмий (IIВ). Особенность этих металлов состоит в том, что большинство из них имеет ГК решетки. Поверхность Ферми у металлов подгруппы IIА не сферическая. Она деформирована потолком зоны Бриллюэна.

Для металлов этой группы характерны перекрытие s - и p -зон и достаточно большая плотность состояний вблизи уровня Ферми, обеспечивающая хорошие металлические свойства. Исключение составляет бериллий, у которого уровень Ферми размещен вблизи минимума на кривой $N(E)$ (см. рис. 3.7, а), и потому плотность состояний вблизи уровня Ферми мала. Этим объясняется наличие ряда аномалий у бериллия, делающее его нетипичным металлом: низкая теплоемкость, аномальные магнитные свойства, отношение осей c/a , равное 1,568, и др. У цинка и кадмия c/a аномально велико: 1,86 и 1,886 соответственно.

Элементы II группы играют важную роль в полупроводниковой электронике. Кадмий и ртуть входят в качестве основных компонентов в полупроводниковые соединения $A^{II} B^{VI}$, а магний — и в более сложные соединения. Некоторые элементы II группы применяются в качестве легирующих акцепторных примесей в соединениях $A^{III} B^V$.

Металлы IIIВ подгруппы (бор, алюминий, галлий, индий и таллий). Алюминий является важнейшим материалом контактов и межсоединений (систем металлизации) в полупроводниковых приборах и интегральных схемах, входит в качестве основного компонента $A^{III} B^V$ во многие соединения $A^{III} B^V$ (в частности, нитриды) и твердые растворы на их основе, а также в состав широко используемого диэлектрического подложечного материала — сапфира ($\alpha-Al_2O_3$). Огромное значение имеет его применение в качестве основы легких сплавов, широко используемых в авиации и строительстве.

Галлий и индий — основные компоненты важнейших полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Элементы III группы служат также акцепторными добавками в элементарных полупроводниках: германии и кремнии.

Среди элементов IIIB подгруппы аномально ведет себя самый легкий из них — бор. По основным свойствам он в отличие от других элементов этой группы ведет себя не как металл, а как полупроводник. Бор является, таким образом, единственным неметаллом, у которого число валентных электронов меньше четырех, т. е. недостаточное для образования простой ковалентной структуры.

Бор присутствует в природе только в составе кислородсодержащих соединений, в частности входит в состав буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), давшей название этому элементу. Технологические трудности его получения связаны с восстановлением бора из его соединений до высокочистого состояния. Большое количество полиморфных модификаций (более десяти) затрудняет изучение его структуры и свойств.

Среди модификаций бора наиболее изучены тетрагональная, а также α - и β -ромбоэдрические. Практически все известные модификации имеют общий структурный элемент, в котором 12 атомов бора располагаются по вершинам почти правильного икосаэдра — двадцатигранника (рис. 3.10). Соединены икосаэдры друг с другом разными способами.

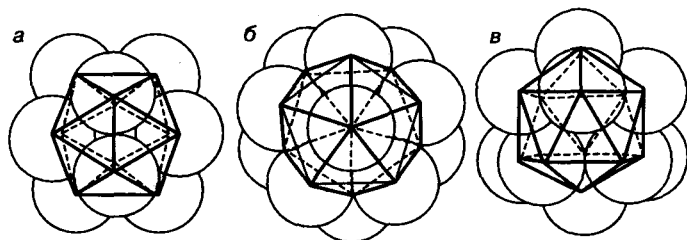


Рис. 3.10. Наиболее распространенная модификация бора (икосаэдр). Элементы симметрии икосаэдра вдоль осей второго (а), пятого (б) и третьего (в) порядка

Электронная структура бора проанализирована методом молекулярных орбиталей, используемым для анализа веществ с ковалентными связями. По данным этого анализа, в боре реализуются sp^2 -гибридные связи.

В связях от каждого атома участвуют три электрона ($2s^1 + 2p^2$), а всего в икосаэдре 36 электронов. В то же время в икосаэдре рассматривается 13 молекулярных орбиталей. Отсюда икосаэдр должен содержать $2 \cdot 13 + 2 \cdot 6 = 38$ электронов. Следовательно, в нем не хватает двух электронов и икосаэдр представляет собой дефицитную по электронам структуру. С этим, вероятно, связано то обстоятельство, что бор, как правило, ведет себя как полупроводник с проводимостью p -типа.

Электропроводность бора анизотропна и резко растет с повышением температуры. При нагреве от 293 до 1270 К σ возрастает в 10^8 раз. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная из этой зависимости, составляет 1,16 эВ.

Бор характеризуется очень высокой твердостью. Ряд свойств испытывают аномальные изменения при нагреве на 570 К. Предполагается, что это связано с резким изменением растворимости примесей.

Бор — одна из основных акцепторных примесей в кремнии. Особое значение имеют соединения класса $A^{III}B^V$, в которые бор входит в качестве компонента A^{III} : фосфид (BP), арсенид (BAs) и нитрид (BN) бора. Последний является самым широкозонным из соединений этого класса.

Монокристаллические и аморфные пленки бора перспективны в микроэлектронике благодаря сочетанию полупроводниковых свойств с малой плотностью и высокой прочностью.

Бор используют в качестве материала окон для инфракрасного излучения. Важную роль он играет и в ядерной энергетике. Благодаря большому поперечному сечению захвата тепловых нейтронов изотоп ^{10}B применяют как замедлитель ядерных процессов. Изотоп ^{11}B , наоборот, характеризуется малым сечением захвата и потому применяется в качестве обкладки реакторов и оболочек тепловыделяющих элементов для подсчета плотности потока тепловых нейтронов.

Особый интерес как инструментальные материалы представляют соединения бора:

карбид бора ВС и нитрид бора ВN за счет своей твердости и химической стойкости (твердость ВС немного ниже, а твердость ВN выше, чем у алмаза). Полиморфная модификация бора — боразон, имеет структуру алмаза. Это самое твердое из всех известных веществ.

Вместе с тем по некоторым свойствам бор близок к металлам.

Растворимость ряда металлов в боре (Al, Be и др.) составляет несколько процентов, т. е. на 3—4 порядка больше, чем в полупроводниках. Таким образом, бор является очень интересным элементом, который ведет себя по ряду свойств как полупроводник, по ряду свойств как металл. Его дальнейшее изучение очень актуально.

Переходные металлы в периодической системе. Области применения

Важнейшая группа металлов — так называемые переходные металлы — занимает среднюю часть 4, 5, 6 и 7 периодов (подгруппы IIIA—VIIIA). Их количество в 4, 5 и 6 периодах (за исключением лантанидов и актинидов) — 30. Особенность этих элементов состоит в том, что у них при наличии nd -электронов идет достройка внутренних $(n-1)d$ -подоболочек. В табл. 3.7 приведены данные о важнейших свойствах переходных металлов, а на рис. 3.7 — особенности зон разрешенных энергий и их заполнения на примере зон $4s$ - и $3d$ -электронов. В химических связях у переходных металлов участвуют не только ns -, но и $(n-1)d$ -, $(n-2)f$ -электроны. С этим хорошо коррелирует тот факт, что в длинных периодах температура плавления элементов сначала растет, достигает максимума у элементов, расположенных примерно в середине периода, а затем снижается, но значительно менее резко, чем в 3 периоде (рис. 3.11), в котором расположены простые металлы.

Таблица 3.7. Некоторые свойства переходных металлов

Номер периода	Металл	z	Тип решетки	Период, нм		$T_{\text{пл}}, \text{K}$	d (при 20 °C), г/см ³	ρ (при 0 °C), 10 ⁶ Ом · см	$\alpha \cdot 10^6$ (при 0 °C), К ⁻¹	χ , Вг/(м · К)	E, 10 ¹⁰ Н/м ²	G, 10 ¹⁰ Н/м ²	A, эВ
				a	c								
4	Титан	22	ГК, ОЦК	0,2950	0,4679	1933	4,5	42	11,4	15,5	10,5	3,9	3,95
	Ванадий	23	ОЦК	0,3028	—	2173	5,96	18,2	7,8	33,2	14,8	4,7	4,12
	Хром	24	ОЦК	0,2884	—	2123	7,1	1,5	5,88	67	25	9,2	4,58
	Марганец	26	ОЦК, ГЦК	—	—	—	7,42	730	22	—	—	8,8	3,83
	Железо	26	ОЦК, ГЦК	0,2886	—	1812	7,87	8,71	11,3	75	10—13	5,3	4,31
	Кобальт	27	ГК	0,257	0,4069	1773	8,71	6,58	12	71	—	7,9	4,41
5	Никель	28	ГЦК, ГК	0,3324	—	1748	8,8	6,14	12,54	92	21,2	7,7	4,50
	Цирконий	40	ГК, ОЦК	0,3231	0,5147	2173	6,44	40,5	6,3	21,4	—	3,6	3,9
	Ниобий	41	ОЦК	0,3031	—	2641	8,4	23,3	706	53	15,6	3,8	3,99
	Молибден	42	ОЦК	0,3141	—	2898	9,01	5,03	5,19	162	30	13,3	4,3
6	Палладий	46	ОЦК	0,3882	—	1825	12,16	12,11	12,4	76	—	5,11	4,8
	Гафний	72	ГК	0,3195	0,5058	2495	13,3	26,5	1,15	20,9	—	5,4	3,83
	Тантал	73	ОЦК	0,3303	—	3273	16,6	12,4	6,6	63	18,6	6,9	4,12
	Вольфрам	74	ОЦК	0,3151	—	3923	18,9	4,89	4,3	130	36—40	8,8—21,5	4,54
	Рений	75	ГК	0,2720	0,4450	3453	20,53	18,9	12,4	50	40	17,2	5,0
	Платина	78	ГЦК	0,3916	—	2042	21,37	9,81	10,3	74	14,7	6,09	5,31

Обозначения: см. табл. 3.6.

Рассмотрим схему заполнения электронами $4s$ - и $3d$ -орбиталей у элементов 4 периода (табл. 3.8) и образование химических связей в переходных металлах на примере металлов четвертого периода. Зависимость температуры плавления $T_{пл}$ и межатомного расстояния R_0 от порядкового номера элементов этого периода такова, что вначале (от калия до ванадия) $T_{пл}$ растет, а R_0 уменьшается, т. е.

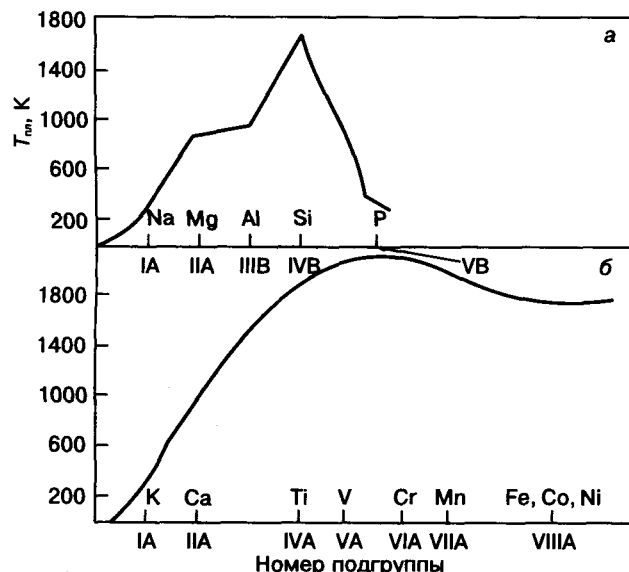


Рис. 3.11. Зависимости температуры плавления от положения элементов в третьем (а) и четвертом (б) периодах

энергия связи растет, а затем (от хрома до никеля) остается почти неизменной. Магнитные моменты насыщения ферромагнетиков (железа, кобальта, никеля), расположенных в правой половине 4 периода, равны дробным значениям магнетона Бора: 2,2, 1,76, 0,6 соответственно. На основе этих и других данных Л. Полинг предположил, что у переходных металлов, в частности у металлов IVB подгруппы, электронные $4s$ - и $3d$ -оболочки перекрываются, и в связях участвует помимо $4s$ - и часть $3d$ -электронов.

По мере перехода от калия к ванадию число валентных электронов увеличивается от 1 до 5. Начиная с хрома, $3d$ -электроны делятся между так называемыми атомными и связующими орбиталями. Электроны, которые располагаются на атомных орбиталях, связаны с отдельными атомами, в межатомных связях они не участвуют и обуславливают магнитные свойства металлов (магнитный момент насыщения). Остальные $3d$ -электроны, которые участвуют в связях, образуют вместе с $4s$ -электронами гибридные spd - и sd -связующие (валентные) орбитали. Характер кривых $N(E)$ переходных металлов свидетельствует о возможности формирования гибридных валентных орбиталей. Как видно из рис. 3.12, $(n-1)d$ -зона перекрывается s -зоной на всем протяжении.

Последовательность заполнения гибридных связующих, а также атомных орбиталей в расчете на один атом показана в табл. 3.8. Как видно из данных таблицы, начиная с хрома, некомпенсированные 0,22 электрона приходится на атомные, а 0,78 — на гибридные валентные орбитали¹. Таким образом, общее число валентных электронов у хрома равно 5,78, столько же валентных электронов у марганца, железа, кобальта и никеля. Добавляемые электроны размещаются у них на атомных $3d$ -орбиталях. У кобальта и никеля часть электронов на атомных орбиталях оказывает

Таблица 3.8. Схема заполнения $4s$ - и $3d$ -электронами гибридных валентных (связующих) и $3d$ -атомных орбиталей у элементов четвертого периода

Элемент	z	Число электронов			
		в валентной оболочке	на $3d$ -орбиталях + спин	— спин	на гибридных $3d-4s$ -орбиталях
Калий	19	1	—	—	1
Кальций	20	2	—	—	2
Скандий	21	3	—	—	3
Титан	22	4	—	—	4
Ванадий	23	5	—	—	5
Хром	24	6	0,22	—	5,78
Марганец	25	7	1,22	—	5,78
Железо	26	8	2,22	—	5,78
Кобальт	27	9	2,44	0,78	5,78
Никель	28	10	2,44	1,78	5,78

¹ «Деление» электрона между орбиталями следует представлять себе так: у 22 % атомов хрома добавляемый электрон идет на атомные орбитали, а у 78 % атомов — на валентные и т. д.

ся спаренной, чем и объясняется уменьшение магнитного момента насыщения этих элементов по сравнению с железом. Начиная с хрома, число валентных электронов на гибридных связующих орбиталях остается неизменным. Это хорошо согласуется с тем, что прочность связей у элементов, следующих за хромом, как показано выше на рис. 3.11, меняется очень слабо и сильно отличается от того, что имеет место в коротких периодах. В последних прочность связи ($T_{пл}$) во второй половине периода снижается очень круто.

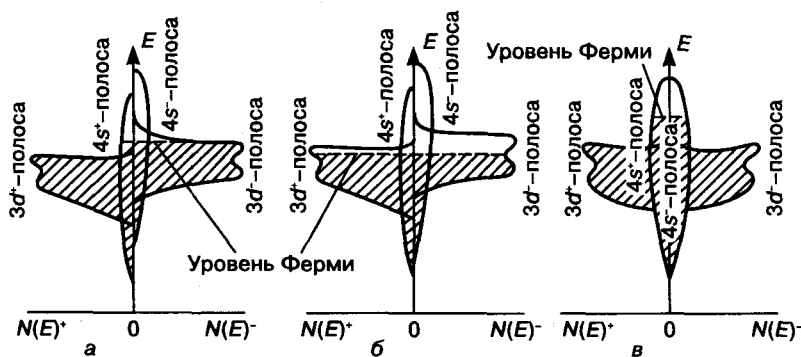


Рис. 3.12. Схема перекрытия $(n-1)d$ - и s -зон у переходных металлов для E_F выше (а) и ниже (б) потолка $3d$ -уровня и положение E_F в простом металле (в)

Ферромагнитными свойствами обладают не все переходные металлы, имеющие нескомпенсированные валентные электроны на атомных орбиталях. Для наличия ферромагнитных свойств должно еще соблюдаться условие благоприятного обменного взаимодействия между s - и d -электронами соседних атомов. Оно выполняется при $2R/d_{эл} = 2+5$, где $2R$ — расстояние между ближайшими атомами в решетке; $d_{эл}$ — диаметр электронной орбиты с нескомпенсированными спинами. Этому требованию удовлетворяют α -железо, кобальт и никель.

При $2R/d_{эл} > 5$ обменное взаимодействие резко падает и металл становится парамагнетиком, как, например, титан. При $2R/d_{эл} < 2$ сильное обменное взаимодействие приводит к антиферромагнетизму, как, например, у марганца и хрома.

Гибридные орбитали, видимо, ответственны за наличие у некоторых переходных металлов ковалентной составляющей химичес-

кой связи. Косвенным подтверждением этого могут служить интересные данные о знаке изменения электросопротивления при плавлении железа, никеля и меди. В то время, как у простых металлов (алюминия и меди) ρ при плавлении растет, у большинства переходных металлов (железа, марганца и др.) оно уменьшается. Это означает, что при плавлении алюминия и меди, вероятно, усиливается рассеяние электронов проводимости и не меняется тип связи, тогда как при плавлении переходных металлов, по-видимому, усиливается металлическая составляющая связи.

Участие в связях не только ns -, но и электронов более глубоких уровней обуславливает высокую прочность межатомных связей у переходных металлов, усиливающуюся с увеличением номера периода; у простых металлов — наоборот. Среди переходных металлов находятся самые тугоплавкие: в четвертом периоде — хром ($T_{пл} = 1850^\circ\text{C}$), в пятом — молибден ($T_{пл} = 2625^\circ\text{C}$), в шестом — вольфрам ($T_{пл} = 3650^\circ\text{C}$). Наибо-

лее тугоплавкие металлы расположены, как уже отмечалось, примерно посередине каждого периода.

Сложный характер электронной структуры ответственен, по всей вероятности, и за очень распространенное среди переходных металлов явление полиморфизма, причина которого заключается в изменении электронной структуры с повышением температуры.

Участием в связях электронов нескольких орбиталей (s , d , f) объясняется, по-видимому, и разная валентность переходных металлов при взаимодействии с другими элементами. Подтверждением этого может служить тот факт, что переходные металлы образуют с элементами IV группы большое число соединений. Так, при взаимодействии с кремнием вольфрам образует три соединения (силицида); титан, хром и другие металлы — по пять; ванадий, тантал, железо — по шесть; цирконий — семь; никель — восемь; марганец — одиннадцать.

В каждой из двойных систем «кремний—переходный металл» по мере увеличения в соединении доли переходного металла увеличивается металлическая доля связи и вклад ее в свойства.

В последнее время силициды переходных металлов привлекают все большее внимание в качестве материала межсоединений (**металлизации**) в интегральных схемах.

Переходные металлы играют важную роль в современной технике.

Некоторые переходные металлы являются сверхпроводниками. **Сверхпроводником** называют такое вещество, у которого, начиная с некоторой (критической) температуры T_c , удельное сопротивление падает практически до нуля. Приведем значения T_c некоторых переходных металлов:

Металл	Nb	Tc	V	Ti
T_c, K	9,5	8,0	5,3	0,4

На основе железа получают стали и чугуны (см. классическую диаграмму фазового равновесия системы Fe—C на рис. 3.13), основные конструкционные магнитные, нержаве-

ющие и другие сплавы. На основе никеля и титана создаются современные жаропрочные сплавы. Никель используют также в электровакуумной технике как катодный материал. Сплавы на основе титана обладают наиболее высокой удельной прочностью из всех конструкционных сплавов, которая в сочетании с высокой коррозионной стойкостью делает эти сплавы прекрасным конструкционным материалом, используемым в различных областях техники, в том числе в самолетостроении. Вольфрам, молибден, ниобий, тантал и другие тугоплавкие металлы широко применяются как жаропрочные и жаростойкие материалы, в частности в электровакуумной технике. Некоторые переходные металлы используются в качестве легирующих добавок в полупроводниковых материалах.

Полиморфизм металлов. Как отмечалось выше, для многих металлов, особенно металлов переходных групп, и для многих веществ с ковалентными связями (особенно VB и VIB подгрупп) характерно явление **полиморфизма** (аллотропии), заключающееся в том, что с изменением температуры или давления в них меняется тип кристаллической структуры — типичный фазовый переход первого рода.

При полиморфных превращениях межатомные расстояния часто изменяются весьма существенно (на 6—10 %), но одновременное изменение атомных радиусов приводит в абсолютном большинстве случаев к тому, что атомные объемы и соответственно полные энергии разных полиморфных модификаций отличаются друг от друга незначительно. Исключение составляют случаи, когда разные модификации отличаются характером химических связей. Типичным примером такого превращения является превращение серого олова (α -Sn), обладающего ковалентной связью

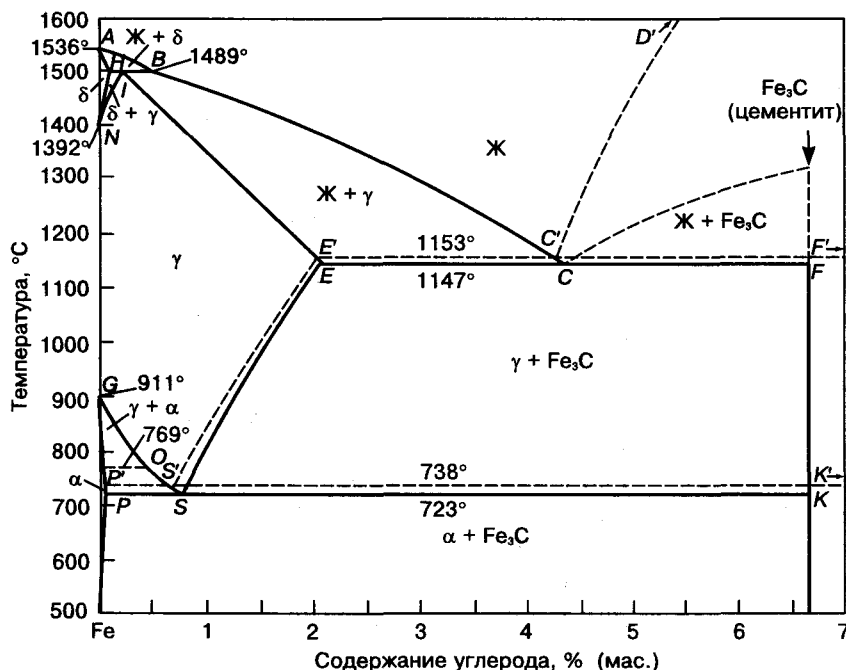


Рис. 3.13. Диаграмма фазового равновесия Fe—C

и некомпактной решеткой типа алмаза, в белое олово (β -Sn), характеризующееся металлической связью и компактной тетрагональной решеткой. Разница в удельных объемах при таком превращении составляет 25,6 %.

Причины (движущие силы) полиморфизма выяснены не для всех случаев. Однако для некоторых закономерностей могут быть высказаны достаточно веские объяснения. Для металлов характерны две закономерности.

1. При высоких температурах чаще встречаются модификации с ОЦК структурой (менее компактной, чем ГЦК и гексагональная плотноупакованная — ГПУ).

2. Полиморфизм особенно характерен для переходных металлов, у которых разница в энергиях электронных состояний ns и np , ns и $(n-1)d$, $(n-1)d$ и $(n-2)f$ невелика.

Первая закономерность хорошо объясняется зависимостью изобарно-изотермического потенциала вещества от теплоемкости и энергии тепловых колебаний атомов. Эта зависимость выражается как

$$G \approx G_0 - \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (3.15)$$

где G_0 — значение термодинамического потенциала при нуле температуры; C_p — теплоемкость соответствующей аллотропической модификации при постоянном давлении. Отсюда следует, что скорость уменьшения G с повышением температуры будет больше у модификации с большей теплоемкостью. Аллотропическая модификация с более высокой теплоемкостью будет иметь более низкое значение G , т. е. будет энергетически более выгодной в области высоких температур, а модификация с меньшей теплоемкостью — в области низких температур. При определенной температуре значения G для обеих модификаций будут равны. Это и будет температура полиморфного превращения.

В свою очередь, теплоемкость связана с частотой тепловых колебаний и температурой Дебая. Более высокая теплоемкость обусловлена более высокой долей тепловых колебаний низкой частоты и более низкой температурой Дебая, меньшие значения теплоемкос-

ти — преимущественной долей тепловых колебаний высокой частоты и высокой температурой Дебая.

Меньшая частота тепловых колебаний атомов и низкая температура Дебая характерны для ОЦК решеток по сравнению с ГЦК и ГК решетками. Это и объясняет, почему высокотемпературные модификации металлов чаще обладают ОЦК решетками.

Переходу при нагреве к модификации с меньшей частотой тепловых колебаний должно способствовать и сопутствующее этому изменение колебательной энтропии ΔS_v , которое можно выразить как

$$\Delta S_v \approx \ln \frac{\nu}{\nu'}, \quad (3.16)$$

где ν и ν' — частота колебаний до и после превращения соответственно.

Исходя из сказанного выше, превращение ГЦК $\rightarrow$ ОЦК должно сопровождаться увеличением S_v и в соответствии с зависимостью

$$\Delta G \approx \Delta H - T\Delta S \quad (3.17)$$

уменьшением термодинамического потенциала (свободной энергии) системы.

В случае переходных металлов, в частности железа, у которого полиморфные модификации чередуются в последовательности ОЦК $\rightarrow$ (966 °C) ГЦК $\rightarrow$ (1300 °C) ОЦК, первое превращение, очевидно, связано с тем, что появляются дополнительные факторы, помимо энергии тепловых колебаний. Наиболее вероятными являются увеличение числа валентных электронов при нагреве выше 950 °C (из-за близости энергий $4s$ - и $3d$ -электронов) и повышение теплоемкости за счет электронной составляющей. Обратный переход ГЦК $\rightarrow$ ОЦК связан, по-видимому, с частотой колебаний.

Таким образом, в переходных металлах на вероятность полиморфных превращений, помимо изменения частоты тепловых колебаний, влияют изменения в характере электронной структуры и изменение распределения валентных и более глубоких по энергиям электронов, уровни которых очень близки.

§ 4. Ковалентная связь

Основоположник материаловедения полупроводников академик А. Ф. Иоффе, подчеркивая роль ближнего порядка в структуре и свойствах полупроводников, писал: «Все свойства полупроводника: ширина запрещенной зоны, форма энергетических уровней, эффективные массы и подвижность (носителей), теплопроводность, фотопроводимость и т. п., определяются химическими связями, образующими основную ячейку твердого тела — кристаллического или аморфного. Химические связи находят свое выражение в расположении плотности электронов внутри ячейки. Поэтому первичной характеристикой полупроводника можно считать структуру электронного облака в пределах ячейки. Из характера ковалентных связей в ячейке вытекают физические и химические свойства полупроводника»¹.

Экспериментально показано, что в кристаллах с ковалентными связями электронная плотность валентных электронов существенно неравномерно распределена в пространстве (рис. 3.14). Связь осуществляется парами валентных электронов, находящихся на общей для двух соседних атомов связующей орбите. При этом в случае элементарных веществ каждый атом данной пары «отдает» на связь по одному валентному электрону. Таким образом, для образования ковалентной связи необходимо наличие двух неспаренных электронов с противоположной ориентацией спинов. При образовании ковалентной связи каждый атом эффективно достраивает свою валентную оболочку до 8 электронов за счет неспаренных связующих электронов от каждого из четырех ближайших соседних атомов в решетке.

Структура ковалентных кристаллов химических элементов, относящихся к разным группам Периодической системы, удовлетворяет правилу Юм—Розери:

$$Z_k = 8 - N, \quad (3.18)$$

где Z_k — координационное число ближайших атомов, соединенных ковалентными связями; N — номер группы.

В образовании ковалентных связей в общем случае участвуют s -, p - и d -электроны. В одних случаях при образовании связей орбиты валентных электронов изменяются слабо, а в других — происходит резкое изменение орбит: возникают смешанные, гибридные орбиты.

Представления о направленности ковалентных химических связей в кристалле составляют содержание **теории направленных валентностей**. В основе ее лежат два принципа.

1. Ковалентная единичная (или простая) связь образуется при взаимодействии двух электронов с противоположными спинами, принадлежащими разным атомам. Ковалентная связь фактически является двухцентровой.

2. Направление ковалентной связи отвечает направлению, в котором орбита данного валентного электрона в максимальной степени перекрывается орбитой другого спаренного валентного электрона, принадлежащего другому атому.

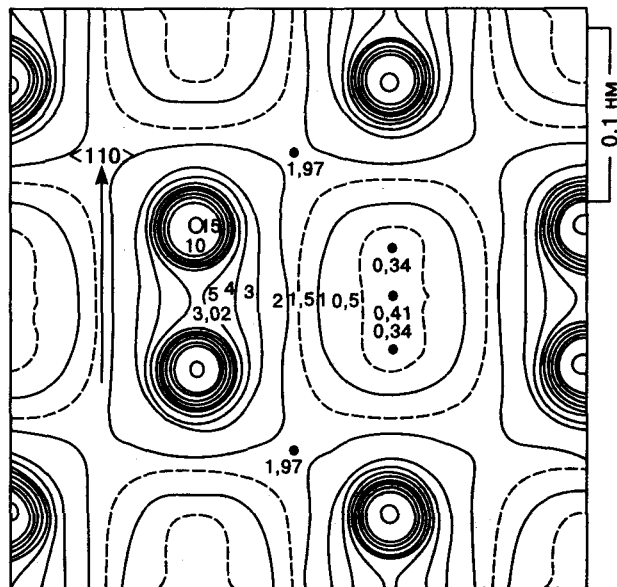


Рис. 3.14. Распределение электронной плотности в решетке алмаза в направлении [110]

¹ Под ячейкой подразумевается в данном случае не элементарная ячейка в кристаллоструктурном смысле, а минимальная группа атомов, характер электронной плотности в которой статистически повторяется во всем теле.

Ковалентная связь, осуществляемая одной электронной парой (единичная или простая связь), называется σ -связью. Возможны случаи, когда два атома оказываются связанными кратными ковалентными связями (в связях участвуют больше чем два электрона). Существуют кратные π - и δ -связи; ниже будут рассмотрены только σ -связи. Таким образом, ковалентные связи в отличие от металлических характеризуются направленностью и насыщенностью.

Направление химической связи можно, в частности, определить расчетом по методу молекулярных орбит или по методу валентных связей.

В **методе молекулярных орбит** (МО) образование химических связей представляют как результат движения валентных электронов в поле, созданном всеми электронами и ядрами атомов, объединяющихся в твердое тело. **Метод валентных связей** (ВС) основан на двух главных принципах теории направленной валентности и на представлении о химических связях в кристалле как о комбинациях локализованных единичных связей. В методе ВС образование твердых тел (молекул вообще) рассматривается как результат постепенного сближения атомов и оценивается влиянием на орбиты валентных электронов соседних атомов. Как метод МО, так и метод ВС являются весьма приближенными. Метод ВС позволяет без больших математических трудностей определить углы и направления связей в кристаллах элементарных веществ и несложных молекулах. Метод МО в его различных вариантах делает возможным получение более подробной информации о характере движения валентных электронов в кристалле.

В качестве примера рассмотрим схему расчета химических связей в алмазе по методу ВС. Алмаз состоит из атомов углерода. Конфигурация валентной оболочки атома углерода в невозбужденном состоянии $2s^2 2p^2$ (в возбужденном $2s^1 2p^3$). Волновые функции, описывающие $2s$ - и $2p$ -орбиты атома углерода, получены как решения дифференциального уравнения Шредингера. Волновые функции, описывающие связующие орбиты

(ответственные за химическую связь), находят как линейную комбинацию таких решений, отвечающую сформулированным выше принципам (любая линейная комбинация решений дифференциального уравнения также является решением этого уравнения).

Собственная волновая функция атома в сферических координатах r, θ, φ записывается как произведение трех функций

$$\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi), \quad (3.19)$$

каждая из которых зависит только от одной из переменных r, θ , или φ .

Функции $R(r)$ являются радиальными собственными функциями и характеризуют распределение электронной плотности по радиусу сферы. Функции $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ являются собственными сферическими функциями и характеризуют распределение электронной плотности на сферической поверхности выбранного радиуса.

Собственные функции сложным образом зависят от квантовых чисел:

$$\psi_{n,l,m_l} = R_{n,l,m_l}(r)\Theta_{n,l,m_l}(\theta)\Phi_{n,l,m_l}(\varphi). \quad (3.20)$$

Для простейших случаев водородоподобных атомов могут быть вычислены значения $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ для разных n, l, m_l .

Для алмаза квантовые числа n, l, m_l для s - и p -электронов возбужденных атомов имеют значения $(1,0,0)$, $(2,1,1)$, $(2,1,-1)$ и $(2,0,0)$.

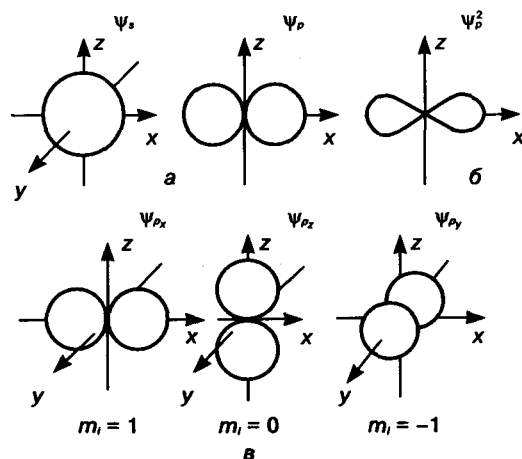


Рис. 3.15. Вид волновых функций (а, в) и их квадратов (б)

Тогда выражения для собственных волновых функций атома углерода с вычисленными значениями $[\Theta(\theta), \Phi(\varphi)]$ принимают вид

$$\begin{aligned}\psi_{2,0,0} &= R_{2,0,0}(r) \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \\ \psi_{2,1,1} &= R_{2,1,1}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cdot \cos \varphi, \\ \psi_{2,1,-1} &= R_{2,1,-1}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cdot \sin \varphi, \\ \psi_{2,1,0} &= R_{2,1,0}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta.\end{aligned}\quad (3.21)$$

Радиальные части собственных функций $R(r)$ для водородоподобных атомов имеют ту особенность, что при одинаковых значениях главного квантового числа они примерно одинаково зависят от r . Поэтому, положив $R(r)$ одинаковыми для всех валентных электронов, в дальнейшем будем рассматривать только сферические части собственных функций.

Обозначив четыре функции (3.21) через $\psi_s, \psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z}$ соответственно и пронормировав их значения на 4π , получим:

$$\begin{aligned}\psi_s &= 1, \\ \psi_{p_x} &= \sqrt{3} \sin \theta \cdot \cos \varphi, \\ \psi_{p_y} &= \sqrt{3} \sin \theta \cdot \sin \varphi, \\ \psi_{p_z} &= \sqrt{3} \cos \theta.\end{aligned}\quad (3.22)$$

Как видно из (3.22), функция ψ_s сферически симметрична (рис. 3.15, а), так как не зависит ни от θ , ни от φ , а остальные три функции $\psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z}$ сферически несимметричны. Их максимальные значения, равные $\sqrt{3}$, направлены вдоль осей x, y и z соответственно (рис. 3.15, в).

Распределение квадратов собственных функций $\psi_s, \psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z}$, описывающее распределение электронной плотности, несколько иначе зависит от углов θ и φ . Функции ψ_p^2 принимают вид вытянутых восьмерок (см. рис. 3.15, б).

Можно было бы ожидать, что в алмазе будут реализовываться четыре связи, из которых три, более прочные, составляют одна с другой углы 90° (в этих направлениях могут перекрываться p -орбиты), а четвертая, слабая (образованная s -орбитами) связь не должна иметь четкой направленности. Однако на самом деле, как следует из данных рентгеноструктурного анализа, все четыре связи имеют одинаковую тетраэдрическую ориентацию: угол между связями равен $109^\circ 28'$ (рис. 3.16).

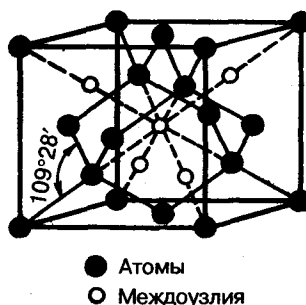


Рис. 3.16. Элементарная ячейка решетки алмаза; показаны тетраэдрические и октаэдрические пустоты в решетке. Угол $109^\circ 28'$ — угол между направлениями тетраэдрических связей в алмазе

Квантовомеханические представления хорошо объясняют эти факты. При возбуждении атомов в ходе сближения изменяются волновые функции всех валентных электронов, причем возникают новые волновые функции. Эти новые волновые функции являются **гибридными**, а само явление называется **гибридизацией волновых функций** (или гибридной атомных орбит). На рис. 3.14 показано распределение электронной плотности в решетке алмаза, подтверждающее наличие одинаковых гибридных связей.

Гибридная атомных s - и p -орбит обеспечивает большее перекрытие электронных орбит соединяющихся атомов, чем в случае негибридных волновых функций. Благодаря этому не только упрочняются связи, но и понижается энергия системы (кристалла).

Выражение для гибридной функции, образованной s - и p -орбитами, получают из линейной комбинации исходных собственных

функций свободного атома элемента, которая для атома углерода записывается так:

$$\psi_i = a_i\psi_i + b_i\psi_{p_x} + c_i\psi_{p_y} + d_i\psi_{p_z}, \quad (3.23)$$

где $i = 1, 2, 3, 4$, так как должны быть найдены четыре связеобразующие функции. Значения коэффициентов a_i , b_i , c_i и d_i находят из условий нормировки и ортогональности (поскольку функции (3.22) нормированы и ортогональны). Уравнения, описывающие гибридные орбиты, отвечают принципам метода ВС. В случае атома углерода в решетке алмаза получают sp^3 -гибридные орбиты (одну s - и три p -гибридных функции). В зависимости от того, сколько p -орбит гибридизируется, различают sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридные орбиты.

Можно показать, что гибридные sp^3 -, sp^2 - и sp -функции, максимальные значения которых находятся на оси x , выражаются через исходные волновые функции соответственно следующим образом:

$$\begin{aligned} \psi_i &= \frac{1}{2}(\psi_s + \sqrt{3}\psi_{p_x}), \\ \psi_i &= \frac{1}{3}(\psi_s + \sqrt{2}\psi_{p_x}), \\ \psi_i &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \sqrt{1}\psi_{p_x}). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Если направления максимумов гибридной функции не идентичны, то в одном направлении i гибридная функция без коэффициента нормировки в общей форме может быть записана как

$$\psi_i = \psi_s + \alpha\psi_{p_i}. \quad (3.25)$$

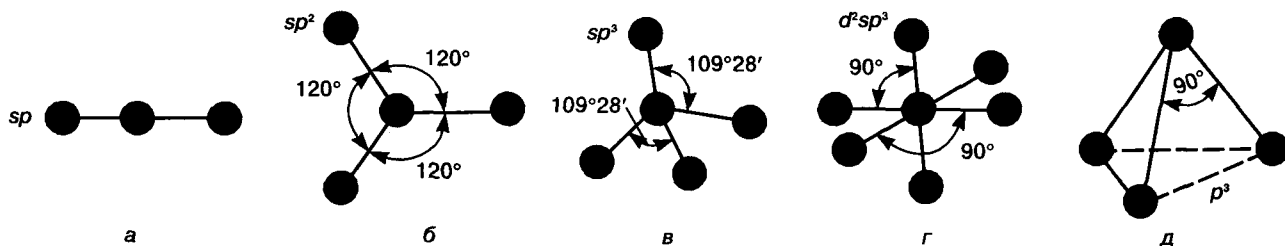


Рис. 3.17. Пространственные конфигурации эквивалентных связей, осуществляемых гибридными орбитами sp (а), sp^2 (б), sp^3 (в), d^2sp^3 (г) и p -валентными орбитами (д): а — диагональная линейная конфигурация, $Z_k = 2$; б — тригональная плоская, $Z_k = 3$; в — тетраэдрическая, $Z_k = 4$; г — октаэдрическая, $Z_k = 6$; д — тригонально-пирамидальная, $Z_k = 3$

Для другого направления максимума j аналогично можно записать

$$\psi_j = \psi_s + \beta\psi_{p_j}.$$

Здесь α и β характеризуют степень смещения исходных функций ψ_s и ψ_p при образовании гибридной функции.

Если гибридные функции по направлениям эквивалентны, то $\alpha = \beta$, а угол между этими направлениями φ связан с коэффициентом α следующим образом:

$$1 + \alpha^2 \cos \varphi = 0. \quad (3.26)$$

Из уравнений (3.24) и (3.26) следует, что для sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации α и φ имеют значения, приведенные ниже:

	sp^3	sp^2	sp
α	3	2	1
φ	$109^\circ 28'$	120°	180°

На рис. 3.17 показаны пространственные конфигурации эквивалентных связей атома, осуществляемые его гибридными орбитами, а на рис. 3.18 — условная схема образования sp^3 -гибридных связей у элементов IVB подгруппы.

В случае sp -гибридизации гибридные орбиты ориентированы по прямой линии в противоположные стороны, в случае sp^2 — в одной плоскости под углом 120° одна к другой (тригонально плоское расположение связей), в случае sp^3 — в пространстве в четырех направлениях под углом $109^\circ 28'$ (тетраэдрическое расположение связей). При формировании шести эквивалентных связей из одной

s -, трех p - и двух d -орбит (d^2sp^3 -гибридизация) образуется октаэдр. На рис. 3.17, д показано также пространственное расположение связей для p^3 -конфигурации валентных орбит под углом 90° — так называемое тригонально-пирамидальное расположение связей. Этот случай негибридных связей реализуется в ковалентных кристаллах элементов VB подгруппы. У элементов VIB подгруппы образуются p^2 -связи, а у элементов VIIA подгруппы — p -связи.

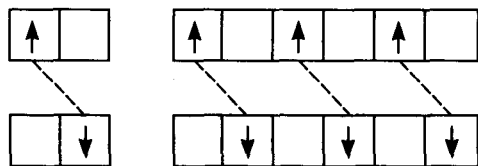


Рис. 3.18. Условная схема образования sp^3 -гибридных связей в алмазе при объединении атомов в кристалл. При этом каждый атом передает данному атому один спаривающий электрон с противоположным спином. Для этого данный атом должен быть окружен четырьмя атомами. На схеме для упрощения показано лишь два атома

Подчеркнем, что направления гибридных связей всегда симметрично ориентированы в пространстве. Только в этом случае силы электростатического взаимодействия электронов данной орбиты с электронами других орбит уравниваются.

Ковалентные связи приводят к возникновению специфических кристаллических структур (см. ниже), а также к своеобразию энергетического спектра валентных электронов. Главное своеобразие — наличие запрещенной зоны энергий между валентной зоной и зоной проводимости. Ширина запрещенной зоны E_g зависит от температуры и давления. При 0 К валентная зона заполнена полностью, а зона проводимости полностью свободна, следовательно, электросопротивление полупроводника при 0 К стремится к бесконечности. Повышение температуры от 0 К приводит к появлению в кристаллической решетке температурных флуктуаций, обеспечивающих переброс электронов из валентной зоны в зону проводимости. Таким образом, при $T > 0$ К в полупроводнике появляются электроны в

зоне проводимости и дырки в валентной зоне (т. н. **равновесные носители заряда**). Концентрация носителей в зонах, особенно при низких температурах, мала. Поэтому величина $f(E)$ в функции распределения Ферми—Дирака, которой подчиняются электроны, очень мала: $f(E) \leq 1$. Тогда применительно к электронам эту функцию приближенно можно записать в виде

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right). \quad (3.27)$$

Такая запись следует из того, что если $f(E) \leq 1$, то $\exp[(E - E_F)/kT] + 1 \geq 1$, а следовательно, $\exp[(E - E_F)/kT] \geq 1$.

В уравнении (3.27) величина E характеризует энергию электрона в зоне проводимости; за нулевой уровень принят потолок валентной зоны. Приближенное выражение (3.27) описывает распределение электронов по энергиям, адекватное распределению частиц в статистике Максвелла—Больцмана, при этом за уровень, от которого идет возбуждение, принимается уровень Ферми (E_F), т. е. энергия активации равна $E - E_F$. Аналогично выглядит функция распределения для дырок:

$$f(E_h) = \exp\left(-\frac{E_F - E_h}{kT}\right), \quad (3.28)$$

где E_h — энергия дырок в валентной зоне.

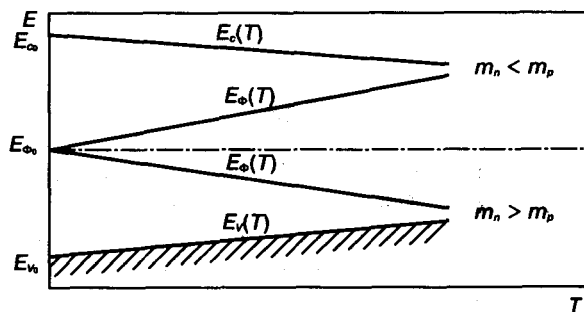


Рис. 3.19. Схема зависимости ширины запрещенной зоны (E_g) и положения уровня Ферми (E_F) в собственном полупроводнике от температуры

Поэтому концентрация электронов n в зоне проводимости будет равна

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E - E_\Phi}{kT}\right), \quad (3.29)$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, а концентрацию дырок (p) в валентной зоне можно выразить как

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_\Phi - E_h}{kT}\right), \quad (3.30)$$

$$N_{c(v)} = 2,51 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_{n(p)}}{m_0}\right)^{3/2} T^{3/2}, \quad (3.31)$$

где $m_{n(p)}$ — эффективная масса плотности состояний электронов (дырок).

В собственном полупроводнике $n = p$. Поэтому, приравняв правые части уравнений (3.29) и (3.30) с учетом уравнения (3.31), получаем формулу, описывающую положение уровня Ферми в собственном полупроводнике:

$$E_\Phi = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}. \quad (3.32)$$

При 0 К, а также в случае равенства эффективных масс электронов и дырок или незначительного их различия ($m_p^* \approx m_n^*$) уравнение (3.32) переходит в уравнение

$$E_\Phi = \frac{E_g}{2}. \quad (3.33)$$

Таким образом, уровень Ферми в собственном полупроводнике, как правило, располагается в запрещенной зоне (а в случае равенства эффективных масс электронов и дырок находится строго посередине ее). Положение уровня Ферми зависит от температуры. При этом, если эффективные массы электронов m_n^* и дырок m_p^* сильно различаются между собой, уровень Ферми может приближаться к зоне, в которой содержатся носители с меньшей эффективной массой, и даже размещаться в ней (рис. 3.19). Однако это редкий случай.

Еще раз подчеркнем, что в собственном полупроводнике уровень Ферми можно рассматривать в общем случае как уровень, от

которого идет возбуждение электронов и дырок при забросе их в результате температурных флуктуаций в зону проводимости и валентную зону. Таким образом, положение уровня Ферми в собственном полупроводнике резко отличается от положения уровня (поверхности) Ферми в металле; кроме того, в понятие уровня (поверхности) Ферми для металла и полупроводника входит разное физическое содержание. В дальнейшем будет введено дополнительное представление об уровне Ферми и его положении в полупроводнике, содержащем электроактивные примеси.

В собственном полупроводнике произведение концентрации электронов и дырок от положения уровня Ферми не зависит, а при выбранной температуре определяется шириной запрещенной зоны E_g :

$$\begin{aligned} np &= N_c \exp\left(-\frac{E - E_\Phi}{kT}\right) \times \\ &\times N_v \exp\left(-\frac{E_\Phi - E}{kT}\right) = \\ &= N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right). \end{aligned} \quad (3.34)$$

§ 5. Элементарные полупроводники IVB подгруппы Периодической системы элементов

Элементы IVB подгруппы — алмаз (модификация углерода), кремний, германий, α -олово. До недавнего времени были известны две полиморфные модификации углерода, широко используемые во многих областях техники, в том числе в электронике — алмаз и графит. Но во второй половине прошлого столетия были вначале теоретически предсказаны, а затем впервые синтезированы еще две модификации углерода — карбин (1967 г.) и фуллерен (1985 г.).

После нескольких лет изучения их природы и физико-химических свойств стало ясно, что они, и прежде всего фуллерен, могут найти широкое практическое применение и даже стать основой широкой гаммы важнейших материалов самого разного назначе-

ния. Но для этого еще должен быть решен ряд сложных научных и технологических проблем. В силу этого фуллерены в последнее десятилетие привлекают огромное внимание ученых всех развитых стран. С 1992 г. начал издаваться международный журнал «Fulleren Science and Technology». Опубликовано много обзорных монографий и статей.

Ниже рассмотрены все четыре модификации углерода, известные в настоящее время, их структура, свойства и области применения.

Основные свойства элементов IVB подгруппы приведены в табл. 3.9. Валентные оболочки свободных атомов этих элементов состоят из $(ns)^2(np)^2$ -электронов. Связи sp^3 — гибридные тетраэдрические с углом $109^\circ 28'$. Условная схема образования таких связей показана на рис. 3.18. Максимальная электронная плотность приходится на направление $\langle 110 \rangle$ (см. рис. 3.14).

Гибридные связывающие орбиты образуются в результате взаимодействия валентных электронов, волновыми функциями которых являются ψ_{3s} — ψ_{3p} для кремния, ψ_{4s} — ψ_{4p} для германия и ψ_{5s} — ψ_{5p} для α -олова. Все эти функции подобны функциям ψ_{2s} — ψ_{2p} алмаза.

Перечисленные элементы имеют решетку типа алмаза, которую можно представить как образованную двумя ГЦК решетками, взаимно смещенными вдоль пространственной диагонали на одну четверть ее длины.

На одну ячейку решетки приходится восемь атомов с координатами $(0\ 0\ 0; 0\ 1/2\ 1/2; 1/2\ 0\ 1/2; 1/2\ 1/2\ 0; 1/4\ 1/4\ 1/4; 1/4\ 3/4\ 3/4; 3/4\ 1/4\ 3/4; 3/4\ 3/4\ 1/4)$. Расположение атомов таково, что каждый из них окружен четырьмя равноотстоящими ближайшими атомами (координационное число 4), образующими тетраэдрическую группировку. Ковалентные связи направлены вдоль $\langle 110 \rangle$ и пронизывают непрерывной «связью» весь кристалл. Соответственно вдоль направления $\langle 110 \rangle$ приходится и максимальная электронная плотность (см. рис. 3.14). Элементы симметрии алмаза — $3L_4$, $4L_3$, $6L_2$, $9P$, C . Координаты центра симметрии $[1/8, 1/8, 7/8]$.

Коэффициент компактности решетки типа алмаза вдвое меньше, чем у ОЦК решетки. Междоузлия представляют собой тетраэдри-

Таблица 3.9. Свойства элементарных полупроводников IVB подгруппы и их полиморфных модификаций

Период	Вещество	z	Тип решетки	Период решетки, нм	$T_{пл}$, К	d , г/см ³	E_g , эВ	m^*		μ , см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹		$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	κ , Вт/(м·К)	ϵ	A, эВ	E_i , 10 ¹⁰ Н/м ²	G_i , 10 ¹⁰ Н/м ²
2	C (алмаз)	6	Алмазная	0,35668	3773	3,515	5,6	—	0,25	1800	1140	0,58	549	5,7	9,49	94	30
3	Si	14	>>	0,54304	1690	2,33	1,107										
4	Ge	32	>>	0,56576	1219	5,327	0,66	1,64	0,04	1600	500	2,30	156	12,3	4,8	16	9
5	α -Sn	50	>>	0,65043	—	5,840	0,065	2,01	0,02	3900	1800	5,25	95	15,8	4,7	13	4,5
5*	C (графит)	6	Гексагональная	$a = 0,2546$ $c = 0,6656$	-4270	2,666	—	—	—	—	—	—	74	50,0	—	45	—
6*	β -Sn	50	Тетрагональная	$a = 0,5831$ $c = 0,3181$	502	7,295	—	—	—	—	—	—	65	—	—	45	17

* Полиморфные модификации веществ: по химическому составу вещества одинаковы, а по структуре — различны. E_g — ширина запрещенной зоны; n — электроны; p — дырки; ϵ — диэлектрическая проницаемость; остальные обозначения см. в табл. 3.6.

ческие пустоты (см. рис. 3.16). Радиус сфер, вписанных в них, равен $0,8R_{\text{ат}}$.

Такая рыхлость решетки, обусловленная направленностью связей, существенно влияет на особенности образования и поведение точечных дефектов. В алмазоподобных полупроводниках и др. легче, чем в металлах, образуются дефекты по Френкелю, растворы внедрения (см. гл. 13), быстрее протекают растворимость и диффузия примесей.

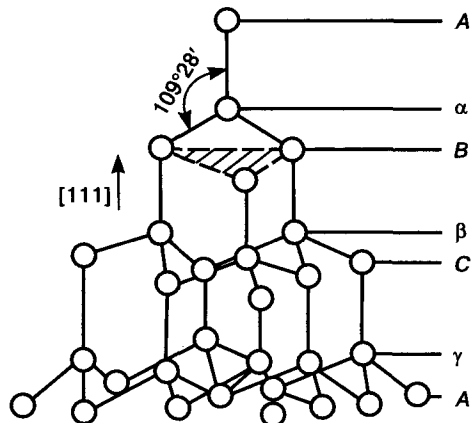


Рис. 3.20. Двойные плоскости (111) в алмазоподобных решетках

Особенностью алмазоподобных решеток является также то, что в отличие от обычной ГЦК решетки плоскости {111} состоят из двух семейств плотноупакованных плоскостей: семейство ABC принадлежит одной ГЦК решетке, а семейство $\alpha\beta\gamma$... — другой, смещенной на $\sqrt{3}a/4$ (рис. 3.20). Скол в кристаллах этого типа легко происходит по плоскостям {111}. Эта особенность, а также наличие ковалентной связи существенно сказываются на механических свойствах алмазоподобных кристаллов.

Так, **алмаз** обладает уникальным набором свойств:

- очень высокая теплопроводность, делающая его пригодным для использования в качестве подложек в ответственных схемах, требующих хорошего теплоотвода;
- максимальная ширина запрещенной зоны (>5 эВ), в силу чего его иногда относили к диэлектрикам;
- высокая твердость (10 по шкале Мооса) — используется как абразивный материал;

– значительная дисперсия (рассеяние света), на этом основана игра красок — «огонь бриллиантов»;

– очень высокая химическая стойкость.

Другая модификация углерода — **графит** отличается от алмаза структурой и значительной электропроводностью. Графит — типичный пример вещества с гетеродесмическими связями — имеет слоистую гексагональную структуру, каждый атом в слое в плоскости базиса связан sp^2 -ковалентными связями с тремя соседними атомами того же слоя (рис. 3.21). Слои связаны между собой ван-дерваальсовыми силами, резко убывающими с расстоянием. Межатомные расстояния в пределах слоя равны $\sim 0,145$ нм, а расстояния между слоями вдвое больше ($\sim 0,30$ нм). Слабыми связями между слоями объясняется легкость скольжения слоев друг относительно друга. Этим обусловлено широкое использование

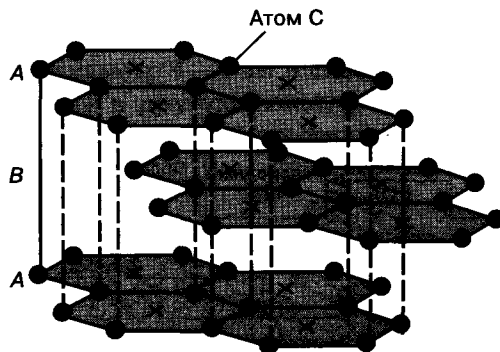


Рис. 3.21. Решетка графита

графита в качестве смазки при трении твердых тел, в карандашах. При этом графит обладает хорошей сжимаемостью. Особое значение имеет его применение в атомной энергетике как конструкционного материала для ядерных реакторов. Графит широко используется в металлургической промышленности в качестве огнеупорного материала для плавильных тиглей.

Карбин — представляет собой молекулы углерода, получаемые испарением графита при очень высоких температурах (~ 1000 °C) и последующей конденсацией и кристаллизацией. Он впервые был синтезирован в Институте элементоорганических соединений

АН СССР в 1967 г. Карбин представляет собой линейные (одномерные) палочкообразные молекулы углерода (рис. 3.22, а) с гибридными sp -связями между атомами. Его практическое применение находится в стадии изучения.

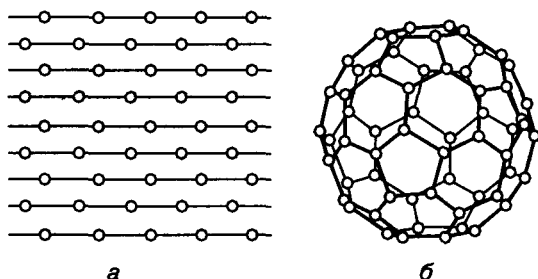


Рис. 3.22. Молекулярные полиморфные модификации углерода:
а — карбин; б — фуллерен

Фуллерен был вначале (1985 г.) смоделирован группой ученых из США, а позднее был получен теми же учеными экспериментально, так же как и карбин из паров графита. Упрощенная схема получения фуллеренов приведена на рис. 3.23.



Рис. 3.23. Схема получения фуллеренов

Фуллерен представляет собой семейство шарообразных (сферических) замкнутых полых молекул разных размеров (рис. 3.22, б). Их поверхность состоит из соприкасающихся шестиугольников (гексаэдров) и пятиугольников (пентагонов), в вершинах которых расположены атомы углерода — C^1 .

Разные фуллерены этого семейства отличаются числом атомов углерода и соответственно числом многоугольников и диаметром шара (сферы). Общий символ фуллеренов — C_n ,

где n — число атомов углерода, образующих данный фуллерен. На сегодня известны фуллерены C_{32} , C_{44} , ... C_{60} , C_{70} , C_{80} , ... C_{240} , C_{550} , ...).

Наиболее изучена структура, свойства и технология получения фуллерена C_{60} (см. рис. 3.24, а). Фуллерен C_{60} состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. На рис. 3.24, б показана схема расположения всех 60 атомов углерода в фуллерене C_{60} .

Атомы углерода в вершинах многоугольников соединены ковалентными sp^2 -гибридными связями. Каждый атом связан в молекуле с тремя соседними атомами одной короткой (0,139 нм) и двумя длинными (0,1493 нм) связями (см. рис. 3.24). Фуллерен C_{60} обладает октаэдрической симметрией.

Валентные электроны размещены на поверхности сферы вдоль направления связей. Центр шара свободен от электронов и представляет собой свободную сферу, в которой могут размещаться атомы других элементов. Они играют роль легирующих примесей (рис. 3.25). В фуллеренах больших размеров в этих порах могут размещаться даже молекулы, в том числе молекулы других фуллеренов малых размеров.

Легированные фуллерены называют **эндодральными фуллеренами**, легированные металлом — **эндометаллофуллеренами**.

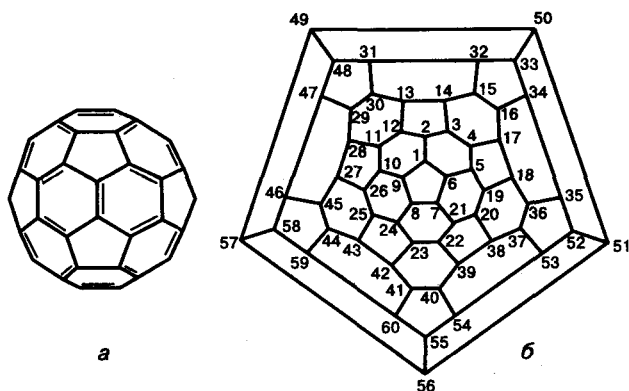


Рис. 3.24. Схематическое изображение фуллерена C_{60} :
а — с указанием одиночных и двойных связей;
б — с пронумерованными атомами углерода (диаграмма Шлегеля)

¹ Название «фуллерен» связано с именем американского архитектора и инженера Ричарда Фуллера (1892–1983 гг.), впервые построившего геодезический купол, состоящий из шести- и пятиугольников.

Одним из освоенных методов синтеза эндоэдральных фуллеренов является метод, основанный на реакции ядерных превращений. В этом случае валентные электроны металла передаются фуллереновой оболочке. В результате внутри фуллерена оказывается положительный ион. От валентности внедренного иона зависят электрические свойства и тип магнитных свойств фуллеренов. На рис. 3.25 показана схема эндометаллофуллерена Me_nC_{82} .

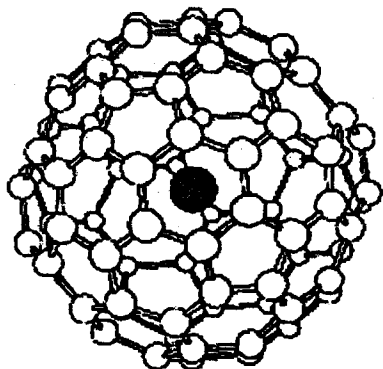


Рис. 3.25. Схема фуллерена, легированного атомами металла (эндометаллофуллерен)

Практический интерес представляют фуллерены в кристаллическом состоянии. В этом случае их называют **фуллеритами**. Фуллериты C_{60} в кристаллическом состоянии обладают при температуре 300 К решеткой ГЦК ($Z_k = 12$), в узлах которой размещены молекулы фуллерена. Между этими фуллеренами действуют слабые ван-дер-ваальсовы связи. С понижением температуры до 255 К происходит фазовый переход ГЦК решетки в простую кубическую решетку ($Z_k = 6$). Таким образом, не исключено, что фуллерит, в свою очередь, обладает несколькими полиморфными модификациями. По теоретическим расчетам в решетках C_{60} существуют неперекрывающиеся зоны валентных электронов, по-разному занятые электронами. Эти зоны и характер их заполнения электронами определяют электрические и другие свойства фуллеритов.

В фуллерите C_{60} , ведущем себя как полупроводник, ширина запрещенной зоны по теоретическим оценкам составляет 1,5—1,8 эВ. Примеси (атомы, ионы, молекулы разной при-

роды) могут размещаться в фуллеритах в центре полых фуллеренов (пора), на их поверхности, замещая атомы углерода, т. е. образовывать растворы замещения и внедрения и вести себя как доноры и акцепторы.

Важное значение помимо фуллеренов имеют близкие по механизму образования **наноразмерные углеродные трубки** (НТ), схема которых показана на рис. 3.26. Они были экспериментально обнаружены одновременно с фуллеренами в 1991 г. НТ получают при конденсации углеродно-металлического пара путем каталитического пиролиза углеводородов. В простейшем случае НТ можно представить как свернутый в цилиндр лист графита монокристаллической толщины, в котором атомы углерода расположены в вершинах шестиугольников. НТ различаются по диаметру и размещению шестиугольников по длине трубки. На концах нанотрубок образуются «шапочки» конической или полусферической формы (см. рис. 3.26). Нанотрубки могут быть однослойными и многослойными. Многослойные трубки имеют внешний диаметр 4—5 нм и состоят из вставленных одна в другую монослойных трубок все меньшего диаметра (по типу «матрешек»).

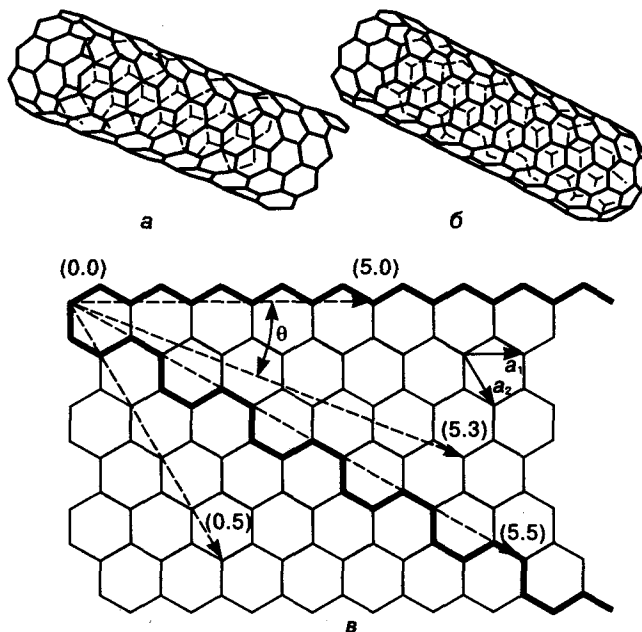


Рис. 3.26. Схема однослойной нанотрубки: а — открытой с обеих сторон; б — закрытой с одной стороны; в — возможные направления сворачивания однослойного графенового листа

Области эффективного использования фуллеренов, фуллеритов и нанотрубок находятся в стадии интенсивного изучения. По прогнозам, эти материалы будут иметь большое значение для электроники, машино- и приборостроения, медицины и других областей.

Пленки фуллеритов, по-видимому, будут очень эффективны как новый полупроводниковый материал нанометровых размеров для традиционных областей электроники: в качестве полевых транзисторов, фотодиодов, в приборах нелинейной оптики.

Особое значение имеет использование фуллеренов для повышения быстродействия электронных приборов, предназначенных для работы при повышенных температурах, на основе широкозонных полупроводников (алмаза, SiC и др.) и существенного повышения теплопроводности — необходимого условия дальнейшей миниатюризации элементов и интегральных схем.

В электронике фуллереновые слои должны быть эффективны в качестве буферных прослоек при гетероэпитаксии пленок алмаза и карбида кремния. Они ускоряют в несколько раз скорость роста этих пленок, понижая температуру их получения, расширяют круг материалов подложек (в силу хорошей адгезии фуллереновых слоев).

Широкое использование фуллеренов в медицине связано с их хорошей совместимостью с тканями человеческого организма.

Нанотрубки отличаются высокими значениями модуля Юнга и механической прочностью и потому, по-видимому, перспективны как наноразмерный материал с высокими механическими свойствами.

Основным материалом полупроводниковой электроники, и в частности микроэлектроники, силовой электроники и других ее областей, являются кремний и в значительно меньшей степени германий. Без кремния современная электроника немыслима.

Кремний обладает уникальным набором важных для электроники физических и химических свойств, параметры которых устойчивы во времени в широком температурном диапазоне. Кроме того, для многих областей электроники необходимо получать основной

полупроводниковый материал в виде монокристаллов с высоким структурным совершенством. Кремний больше, чем другие материалы, отвечает этому требованию.

В США и СССР были впервые выращены монокристаллы кремния диаметром ~15 мм максимального структурного совершенства, в том числе бездислокационные. К настоящему времени бездислокационные монокристаллы (кроме кремния) удается получать только для очень небольшого числа материалов. На Si подробнее всего исследован механизм образования и поведения точечных дефектов (см. гл. 13).

Исходя из экономических требований и важнейшей для микроэлектроники задачи — все большей миниатюризации рабочих элементов приборов (порядка микрометра, а сейчас и наноразмерных), промышленность требует непрерывного увеличения диаметра слитков и соответственно пластин. Уже сейчас они достигают до 250—300 мм. Можно ожидать, что в недалеком будущем удастся выращивать слитки диаметром 350—400 мм. Они должны обладать высоким структурным совершенством и однородностью состава в объемах порядка микрометра и менее. Это чрезвычайно сложная технологическая и материаловедческая задача, которую можно решить только на кремнии.

Предпочтение, отдаваемое кремнию, связано и с тем, что он обладает благоприятной для большинства схем и приборов шириной запрещенной зоны (1,1 эВ). Его обоснованно считают «вечным» материалом для оптоэлектроники. Он поглощает оптическое излучение в диапазоне, перекрывающем спектр чувствительности глаза от УФ- до ИК-излучения с длиной волны 1,0—1,1 мкм, тем самым обеспечивая реализацию функции зрения в технических устройствах.

Важным преимуществом кремния является то обстоятельство, что на поверхности пластин Si путем окисления легко образуется слой SiO₂, играющий роль диэлектрика, без которого не обходится ни одно полупроводниковое устройство. Слой SiO₂ легко создается в едином технологическом цикле получения прибора и схемы. Существенную роль играет, наконец, и то, что кремния в земной коре свыше 30 %, т. е. запасы его практически

ки неисчерпаемы. Этот уникальный набор свойств и объясняет лидирующее положение кремния в полупроводниковой электронике.

Вторым элементом IVB подгруппы по объемам использования в электронике (несопоставимым с кремнием) является *германий*¹. Хотя первый транзистор был изготовлен в 1948—1949 гг. именно на основе германия, свойства кремния оказались намного важнее для электроники. Германий является рассеянным элементом. Его содержание в земной коре составляет только $\sim 7,5 \cdot 10^{-4} \%$ (ат.). Ширина запрещенной зоны менее универсальна. В силу большей доли металлической связи и более низких барьеров Пайерлса (см. гл. 13) в нем относительно легко образуются дислокации. Труднее формируется на поверхности собственный оксид (диэлектрик). Германий используется в фотодиодах и фотосопротивлениях, с успехом применяется в разного рода выпрямителях тока. В последние годы германий нашел широкое применение в качестве изовалентной примеси в кремнии, затрудняя распад твердого раствора кислорода в кремнии (см. гл. 15).

Энергетические спектры валентных электронов алмазоподобных элементов IVB подгруппы имеют сложную зонную структуру, различную для каждого из элементов. Причем энергетические границы валентных зон этих веществ в меньшей степени зависят от индивидуальных особенностей, чем зон проводимости.

Валентная зона и зона проводимости таких элементов состоят в пределах зоны Бриллюэна из нескольких подзон сложной формы, включающих максимумы и минимумы (долины), а также изоэнергетические поверхности (равной энергии), представляющие собой эллипсоиды вращения.

В валентной зоне эти особенности проще. У всех элементов IVB

подгруппы граница верхней подзоны имеет выраженную форму с максимумом посередине.

На рис. 3.27 изображено упрощенное строение энергетических зон кремния и германия. В германии и кремнии валентные зоны расщеплены на три подзоны (V_1 , V_2 , V_3), две из которых (V_1 , V_2) вырождены в точке Г. Экстремальные точки зоны проводимости германия и кремния лежат на осях симметрии первой зоны Бриллюэна. Эти оси симметрии пересекаются в точке, расположенной на оси, нормальной к плоскости рисунка. Осями симметрии в k -пространстве у кремния являются направления $\langle 111 \rangle$, пересекающиеся с гранью $\{111\}$ кубоктаэдра зоны Бриллюэна в точке X_0 , у германия — направление $\langle 100 \rangle$, пересекающее зону Бриллюэна в точке L_0 . Точки L_0 и X_0 являются экстремальными.

В кремнии минимумы зоны проводимости расположены в $\langle 100 \rangle$ вблизи точек X_0 . Вследствие симметрии зона проводимости обладает шестью такими минимумами (*долинами*). Причем s -полоса лежит выше p -полос.

В зоне проводимости германия взаимное расположение s - и p -полос иное: минимумы зоны проводимости связаны с минимумами s -полосы и расположены в $\langle 111 \rangle$ (вблизи точки L_0); всего имеется восемь таких минимумов (долин). Таким образом, кремний и германий являются непрямозонными многодолинными полупроводниками с энергетически эквивалентными долинами.

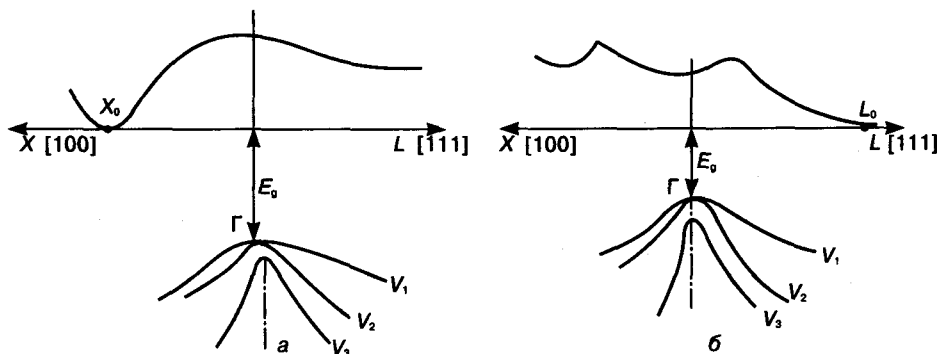


Рис. 3.27. Упрощенная схема границ энергетических зон валентных электронов кремния (а) и германия (б)

¹ Свое название он получил в честь страны, в которой был открыт (1866 г., город Фрайберг, Германия) в рудах, богатых соединениями на основе серебра.

Непрямоzonность кремния и германия подкрепляется тем, что ширина запрещенной зоны кремния определяется «зазором» между минимумом зоны проводимости и максимумом валентной зоны, т. е. между точками X_0 и Γ , германия — между точками L_0 и Γ (см. рис. 3.27).

В условиях термодинамического равновесия электроны проводимости равномерно распределяются между долинами. В связи с тем, что эллипсоидальные поверхности равных энергий в зонах проводимости германия и кремния расположены симметрично, некоторые электрические свойства (подвижность электронов и др.) являются изотропными.

Эквивалентность «долин» в зонах проводимости в германии и кремнии может быть нарушена при деформации (например, одноосном сжатии) кристалла: энергия электронов в одних долинах может увеличиться, а в других — уменьшиться. Это, в свою очередь, может привести к перераспределению электронов между долинами и, как следствие, к изменению результирующих свойств (например, к изменению подвижности электронов и, следовательно, к изменению электропроводности).

Подтверждением этого различия является то, что у кремния, подвергнутого сжатию, E_g уменьшается, $dE/dp < 0$ и свойства приближаются к металлическим, а у германия сжатие влияет в обратном направлении $dE/dp > 0$ и E_g увеличивается.

Максимум потолка валентной зоны в кремнии и германии располагается в центре зоны Бриллюэна. Плотность состояний в валентной зоне германия и кремния равна 4 эл./ат. Законы дисперсии дырок в валентной зоне не являются параболически изотропными и отличаются от законов дисперсии электронов в зоне проводимости. Эффективные массы плотности состояний электронов и дырок (m_{nd} и m_{pd}) и эффективные массы электронов и дырок (m_n^* и m_p^*), определяющие их подвижность, не равны. Результирующее значение эффективной массы в случае носителей нескольких сортов, обуславливающее подвижность носителей

в электрическом поле, получило название **эффективной массы электропроводности**. Ниже приведены данные об эффективных массах электронов и дырок в кремнии и германии¹:

	Si	Ge
Эффективная масса плотности состояний:		
электроны (m_{nd}/m_0)	1,08	0,57
тяжелые дырки (m_{pd}^H/m_0)	0,53	0,36
легкие дырки (m_{pd}^L/m_0)	0,14	0,043
результирующая масса дырок (m_{pd}/m_0)	0,59	0,37
собственный полупроводник (m_{id}/m_0)	0,80	0,46
Эффективная масса:		
электроны (m_n^*/m_0)	0,26	0,12
тяжелые дырки (m_p^H/m_0)	0,49	0,31
легкие дырки (m_p^L/m_0)	0,16	0,044
результирующая масса дырок (m_p^*/m_0)	0,38	0,25

По зонной структуре алмаз подобен кремнию, а следовательно, и в алмазе возможны только не прямые переходы (непрямоzonный полупроводник).

Олово — самый нижний элемент в IVB подгруппе, который обладает полупроводниковыми свойствами, причем только в низкотемпературной полиморфной модификации (α -Sn — серое олово), которая при 13,2 °C переходит (при равновесных условиях) в β -Sn (белое олово), обладающее металлическими свойствами.

У α -Sn решетка типа алмазной, ширина запрещенной зоны $E_g = 0,08$ эВ, у β -Sn решетка тетрагональная (см. табл. 3.9), концентрация носителей заряда составляет 10^{18} — 10^{19} см⁻³ вместо 10^{23} см⁻³, как у нормальных металлов. Очень малая ширина запрещенной зоны у α -Sn и малая концентрация носителей заряда β -Sn обусловили тот факт, что Sn, так же как и Sb, As и Te, многие авторы относят к полуметаллам.

Фазовое превращение α -Sn $\rightleftharpoons$ β -Sn в силу изменения типа химической связи сопровождается очень большим изменением удельного объема (25,6 %). Такой большой объемный эффект вызывает настолько большие микронапряжения (искажения) в кристалли-

¹ Из книги В. Б. Бонч-Бруевича, С. Г. Калашникова «Физика полупроводников». — М.: Наука, 1977.

ческой решетке, что они приводят к разрушению кристаллов и превращению их в порошок («оловянная чума»). По этой же причине полиморфное превращение в олове никогда не происходит при равновесной температуре (13,2 °C). Оно всегда требует переохлаждения (при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении) или перегрева (при $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении). Так, $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение с наибольшей скоростью совершается не при +13,2 °C, а при -35 °C.

В полупроводниковой электронике олово используется в качестве одного из компонентов узкозонного класса соединения $A^{IV}B^{VI}$ (SnTe, SnSe, ...).

Анализ изменения ширины запрещенной зоны в ряду C (алмаз), Si, Ge, α -Sn свидетельствует о том, что зонная структура веществ закономерно меняется в зависимости от их положения в Таблице Менделеева. В частности, ширина запрещенной зоны в пределах группы уменьшается сверху вниз по мере увеличения доли металлической связи¹.

Свинец — последний элемент IVB подгруппы — представляет собой уже чистый металл. В полупроводниковой электронике он используется в качестве одного из компонентов соединений класса $A^{IV}B^{VI}$ (PbTe, PbSe и др.), широко применяется в составе контактных сплавов и припоев в полупроводниковых приборах на основе Ge и металлов.

§ 6. Элементарные полупроводники VB—VIIB подгрупп

Полупроводники VB—VIIB подгрупп по структуре и свойствам принципиально отличаются от полупроводников IVB подгруппы. В соответствии с правилом Юм—Розери координационные числа в направлениях ковалентных связей для элементов этих групп равны соответственно 3, 2, 1. Трехмерные решетки, в которых каждый атом имел бы только такие координационные числа, существовать не могут. Отсюда следует, что помимо кова-

лентных связей в этих веществах должны реализоваться и другие типы связей. В данном случае ими являются связи Ван-дер-Ваальса. Следовательно, вещества этих трех групп характеризуются гетеродесмическим типом связей: в одних плоскостях или направлениях действуют ковалентные связи, между собой такие плоскости или направления соединены связями Ван-дер-Ваальса.

Отсюда следует, что эти вещества не могут обладать решетками с высокой (кубической) симметрией. Действительно, все они обладают решетками средних и низших сингоний и, как следствие, характеризуются заметной анизотропией свойств. Связи Ван-дер-Ваальса ответственны и за относительно низкие температуры сублимации и плавления веществ VB—VIIB подгрупп и высокую летучесть некоторых из них.

Перед конкретным рассмотрением особенностей веществ каждой из этих трех групп приведем основные общие характеристики этих веществ (табл. 3.10).

Элементы VB подгруппы — фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Основной тип решетки у этих веществ — ромбоэдрический. Координационное число атомов, связанных ковалентными силами, равно трем. Тип связи p^3 . Кристаллы этих веществ можно представить состоящими из двухслойных пластин (рис. 3.28, а). В пределах пластины атомы соседних слоев удерживаются ковалентными связями, а пластины между собой — силами Ван-дер-Ваальса.

В пределах одного слоя двухслойной пластины атомы между собой не соприкасаются, но соприкасаются с тремя атомами второго слоя (см. рис. 3.28, а) под влиянием ковалентных связей. Слабые силы Ван-дер-Ваальса между двухслойными пластинами обеспечивают пластичность этих веществ, осуществляемую скольжением двухслойных пластин относительно друг друга.

Характер химической связи сказывается на длине связи r . Между атомами соседних

¹ Рассмотренное полиморфное превращение демонстрирует общность положения о том, что ряд веществ и соединений может находиться как в полупроводниковом, так и в металлическом состоянии в зависимости от температуры, а также других внешних воздействий. Поэтому в таких случаях правильнее было бы относить вещество не вообще к металлам либо к полупроводникам, а классифицировать его по тому, в каком состоянии оно находится в конкретных условиях: металлическом, полупроводниковом или диэлектрическом.

пластин, удерживаемых силами Ван-дер-Ваальса ($r_{\text{ВдВ}}$), она больше, чем между атомами ($r_{\text{ков}}$) в пределах двухслойной пластины, удерживаемыми ковалентными связями, т. е. $r_{\text{ВдВ}} > r_{\text{ков}}$.

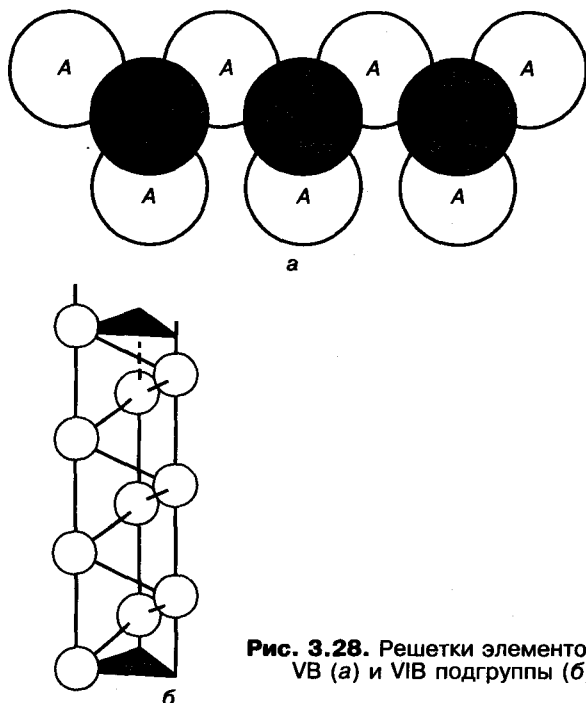


Рис. 3.28. Решетки элементов VB (а) и VIB подгруппы (б)

Связь между положением элементов VB в таблице Менделеева и их свойствами иллюстрирует приведенная ниже табл. 3.10. Компактность их решеток еще ниже, чем у элементов IVB подгруппы, и составляет 0,3 вместо 0,34. Сжимаемость соответственно растет. Температура плавления (кроме фосфора) понижается с ростом номера периода, а ширина запрещенной зоны уменьшается (растет доля металлической составляющей связи).

У элементов этой группы при нагреве реализуется вначале процесс сублимации (рвутся связи между пластинами), а затем — процесс диссоциации (двухслойные пластины расщепляются на отдельные атомы). В фосфоре металлическая составляющая связи слаба, силы Ван-дер-Ваальса тоже слабее, чем у веществ V группы в четвертом периоде и выше. Температура диссоциации фосфора особенно низка, чем и объясняется его высокая летучесть.

Элементы VB подгруппы находят очень широкое применение в полупроводниковой электронике, с одной стороны, в качестве донорных примесей в элементарных полупроводниках (в германии и кремнии), а с другой — как основные компоненты полу-

Таблица 3.10. Некоторые свойства и структура элементарных полупроводников VB—VIIB подгрупп

Элемент	Период	Тип ковалентной связи	z	Тип решетки	η	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$E_g, \text{эВ}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\chi, \text{Вт/(м·K)}$	$\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$	$\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$	$\kappa_{\perp}/\kappa_{\parallel}$	$E_{\perp}/E_{\parallel}$
Подгруппа VB													
P	3	$3p^3$	16	Ромбоэдрическая		317	1,5	125	—	—	—	—	—
As	4	$4p^3$	33	»	0,3	1090	1,2	5	36	—	—	—	—
Sb	5	$3p^3$	51	»		906	0,1	16	23	—	—	—	—
Bi	6	$6p^3$	84	»		544	—	16,2	8	—	—	—	—
Подгруппа VIB													
S	3	$3p^2$	16	Ромбическая, моноклинная		392	2,4	—	0,21	—	—	—	—
Se	4	$4p^2$	34	Моноклинная, гексагональная	0,23	494	1,6	37	0,13	—	—	—	—
Te	5	$5p^2$	52	Гексагональная		723	0,3	10	58	15	4	5—10	0,5
Подгруппа VIIB													
I	5	s^25p^2	53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Обозначения: η — коэффициент компактности; индексы « $\perp$ » и « $\parallel$ » — обозначают значение величины в направлении, перпендикулярном к базисной плоскости и параллельном ей соответственно.

проводниковых соединений $A^{III}B^V$ (GaP, GaAs, InSb и др.), $A_2^VB_3^{VI}$ (Bi_2Te_3 , Sb_2Se_3 и др.) и ряда других.

Элементы VIB подгруппы — сера, селен, теллур. В ковалентных связях участвуют 2р-электрона. Гетеродесмичность химических связей выражена еще сильнее, чем у элементов VB подгруппы. Кристаллические решетки относятся к еще более низким сингониям и характеризуются полиморфизмом: у серы — четыре модификации, у селена — 3, у теллура — 2. В соответствии с правилом Юм—Розери координационное число равно у них двум.

Наиболее наглядно это проявляется у селена и теллура. Одна из модификаций у них имеет гексагональную структуру. Ребра такой призмы $\langle 0001 \rangle$ имеют цепочечную спиралевидную структуру (см. рис. 3.28, б). Цепочки между собой связаны силами Ван-дер-Ваальса. В итоге расстояние между цепочками много больше, чем между атомами внутри цепочек.

Гексагональная призма у теллура имеет отношение $c/a = 5,91/4,44 = 1,33$ вместо 1,66 у решетки ГК, состоящей из равновеликих шаров. Таким образом, у Te решетка как бы сплюснута вдоль оси c , что подтверждает более сильный характер ковалентных связей вдоль цепочек $\langle 0001 \rangle$.

Аналогично модуль Юнга у Te вдоль оси c равен 435, а по нормали к ней — 209 кг/см²; α (КТР) отличается в 15 раз, электропроводность — в 4 раза. Компактность решеток очень мала и составляет 0,23 вместо 0,34 у кремния и германия.

Особый интерес представляют твердые растворы и соединения на основе веществ VI группы: растворы Te—Se, соединения HgSe, HgTe и др. При плавлении в них рвутся связи Ван-дер-Ваальса, но еще сохраняются ковалентные связи и полупроводниковые свойства. При значительном перегреве, когда рвутся и ковалентные связи, цепочки диссоциируют на отдельные атомы, и полупроводниковые свойства исчезают.

Таким образом, на основе элементов VIB подгруппы и некоторых их соединений могут быть получены жидкие полупроводники. Исследования А. Р. Регеля и В. М. Глазова подтвердили это.

Корреляция между шириной запрещенной зоны E_g и порядковым номером элемента в VIB подгруппе такая же, как и в VB подгруппе. Температура плавления в отличие от IVB и VB подгрупп повышается с увеличением номера периода, видимо, под влиянием металлической составляющей связи.

Элементы VIB подгруппы используются в электронике очень широко. Они применяются в качестве донорных примесей во многих соединениях $A^{III}B^V$. Особенно важно их применение в качестве основных компонентов большой группы полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ (ZnS , $CdTe$ и др.), $A_2^VB_3^{VI}$ (Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 ...) и др. А использование их в качестве жидких полупроводников является уникальным.

Технический интерес представляет применение слоистых материалов VB—VIB групп, характеризующихся слабыми связями между слоями, в качестве твердых смазок с низкими коэффициентами трения. В этом они очень близки по свойствам графиту — хорошо известному как твердый смазочный материал.

Элементы VIIB подгруппы. Из элементов этой подгруппы к полупроводникам относится только иод. В твердом состоянии он обладает одной р-связью и образует парные молекулы, соединенные в кристаллах связями Ван-дер-Ваальса. Иод вследствие тех же слабых связей имеет высокую летучесть. Его применяют в качестве легирующей донорной примеси в полупроводниковых соединениях, а также в качестве одного из компонентов в соединениях A^IB^{VII} . Мы не касаемся медицины.

Отметим, что легкость процесса сублимации и отсюда высокая летучесть большинства веществ VB—VIIB подгрупп существенно затрудняют получение полупроводниковых соединений строго заданного состава с участием этих веществ. Дополнительные серьезные трудности создает то, что многие из этих веществ к тому же являются токсичными.

Обоснование режимов получения соединений с участием элементов VB—VIIB подгрупп требует знания Р—Т—Х-диаграмм фазового равновесия с участием этих компонентов.

В заключение еще раз отметим одну из важных особенностей элементов VB—VIB подгрупп — малую ширину запрещенной зоны. Более того, у некоторых элементов имеет место слабое перекрытие валентной зоны и зоны проводимости. Поэтому их электрические свойства во многом носят промежуточный характер между полупроводниковыми и металлическими.

Вследствие этого их, как уже отмечалось выше, часто выделяют в самостоятельную группу — **полуметаллов**. К ним относят Sn, Bi, Sb, Te и др. Нелегированные полуметаллы часто сохраняют электрическую проводимость вплоть до температуры абсолютного нуля. Концентрация носителей заряда в них составляет 10^{18} — 10^{20} см⁻³, т. е. на 3—4 поряд-

ка меньше, чем у металлов. С повышением температуры число носителей заряда и электропроводность растут, как и у полупроводников, но менее интенсивно.

Носителей заряда полуметаллов отличает высокая подвижность и малая эффективная масса. Кроме их использования в качестве доноров в элементарных полупроводниках IVB подгруппы, основных компонентов полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и других, полуметаллы используются для наблюдения размерных эффектов, проявляющихся в особенностях взаимодействия электронов и длинноволновых излучений с твердыми телами очень малых (нанометровых) размеров (толщин), для изучения фазовых переходов диэлектрик—металл и др.

Контрольные вопросы и задачи к первому разделу¹

1. Какие из характеристик металлов и полупроводников определяют вид температурной зависимости удельной электропроводности?
2. Чем вызвана нелинейность зависимости некоторых оптических и акустических свойств (поглощение, рассеяние, дифракция и др.) от интенсивности воздействия излучения?
3. На чем основан способ оценки чистоты металла по отношению удельного сопротивления при комнатной температуре к удельному сопротивлению при гелиевых температурах, и почему этот способ непригоден для оценки чистоты полупроводников?
4. Как и на какую величину изменится концентрация носителей заряда в меди и кремнии при комнатной температуре при введении в них сурьмы в концентрации 0,001 % (ат.), если сурьма в кремнии и меди полностью ионизована до состояния Sb^{+} ?
5. Почему вольфрам не ферромагнетик?
6. Рассмотрите (качественно) вклад электронной и фононной составляющих в величину теплопроводности меди, германия и CaF_2 .
7. Почему кремний не используется в качестве конструкционного материала?
8. При измерении микротвердости монокристаллов серебра и германия при комнатной температуре на образцы с помощью индентора наносят отпечатки. При увеличении нагрузки на индентор размеры отпечатков увеличиваются, но, начиная с некоторой нагрузки, вокруг отпечатка на германии появляются трещины. До какой величины должна быть повышена температура испытания для получения отпечатков без трещин на монокристалле германия?
9. Характер температурной зависимости удельной электропроводности полупроводников и ионных кристаллов одинаков. Чем отличается механизм электропроводности?
10. В каких из перечисленных веществ (W, Fe, Ni, Al, GaAs, Cu_3Al , SiC, Ge) возможна фотолюминесценция?
11. Объясните, с протеканием каких процессов связаны петли гистерезиса в магнитных и сегнетоэлектрических материалах. Объясните физическую природу критических точек этих петель.

¹ Вопросы и задачи имеют целью активизировать умение читателя использовать материал учебника. Для ответов на вопросы и решения задач достаточно использовать (если особо не оговорено) только материал учебника. Однако они ни в коей мере не используют всего изложенного в нем материала. Поэтому при проработке того или иного раздела учебника целесообразно также решать задачи из соответствующих параграфов задачника, приведенных в «Рекомендательном библиографическом списке» (см. с. 475).

12. Приведите примеры использования данных о свойствах материалов для диагностики природы химической связи, фазового и структурного состояния.
13. Кремний и германий образуют непрерывный ряд твердых растворов. Определите коэффициент компактности кристаллической решетки твердого раствора состава $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ и ширину запрещенной зоны этого твердого раствора.
14. В металлическом соединении $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ атомы компонента А размещены в узлах ГЦК решетки, атомы компонента В — в ее октаэдрических порах, атомы компонента С — в ее тетраэдрических порах. Октаэдрические и тетраэдрические поры полностью заполнены. Определите стехиометрические коэффициенты (x, y, z) в формуле соединения. Определите коэффициент компактности решетки соединения $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$, если известны атомные металлические радиусы компонентов А, В, С для координационного числа 12: $r_{z=12}^{\text{A}} = 0,25$, $r_{z=12}^{\text{B}} = 0,2r_{z=12}^{\text{A}}$ и $r_{z=12}^{\text{C}} = 0,1r_{z=12}^{\text{A}}$ соответственно.
15. В 1 см^3 германия при комнатной температуре содержится $4,5 \cdot 10^{22}$ ат./см³. Определите удельный объем и период решетки германия при комнатной температуре.
16. Определите ретикулярную плотность атомов в плоскостях {110} алюминия и кремния.
17. Определите волновой вектор k_{Φ} , импульс p электрона и энергию электрона, находящегося на поверхности Ферми металлического натрия, при $T = 0 \text{ К}$ для $m_e^* = m_0$.
18. Определите ширину полосы занятых энергетических состояний в валентной зоне кристалла натрия (энергию Ферми E_{Φ}), если известно, что полоса мягкого рентгеновского излучения кристалла натрия при переходе электрона $3s \rightarrow 2p$ лежит в интервале длин волн 35—38 нм.
19. Определите концентрацию валентных электронов и электронов проводимости в монокристалле кремния n -типа при 300 К, если известно, что удельное электрическое сопротивление составляет $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а подвижность электронов — $1400 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.
20. Определите рентгеновскую плотность кремния при 300 К, если период решетки равен $0,357 \text{ нм}$.
21. Определите, чему равнялось бы число элементов, размещенных в VIII периоде Периодической системы, если бы среди них были $4d$ -элементы.
22. Определите энергию связи кристалла кремния в килоджоулях на атом.
23. Как изменится период решетки кремния при растворении в нем 10^{18} ат./см³ алюминия, если алюминий — примесь замещения в кремнии, а период решетки твердого раствора Si—Al изменяется аддитивно с изменением концентрации алюминия.
24. Определите:
 - а) эффективную плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне германия и кремния при 300 и 500 К;
 - б) концентрацию электронов и дырок в кремнии и германии при 300 и 500 К;
 - в) положение уровня Ферми в запрещенной зоне германия и кремния.
25. Монокристалл германия подвергается одноосному упругому растяжению при комнатной температуре. Рассчитайте величину напряжения (σ), которое следует приложить к монокристаллу германия (модуль Юнга $100 \cdot 10^9 \text{ Па}$) для достижения деформации 10^{-6} .
26. Дайте определение коэффициенту поглощения (α). Оцените положение края полосы пропускания в инфракрасной области спектра германия и кремния. График спектров пропускания германия и кремния постройте в координатах «интенсивность прошедшего света (J/J_0)—длина волны падающего света (λ)». Дано: $E_{g(\text{Si})} = 1,1 \text{ эВ}$, $E_{g(\text{Ge})} = 0,7 \text{ эВ}$.
27. Определите температуру, до которой следует нагреть нелегированный монокристалл кремния с тем, чтобы концентрация дырок в нем равнялась концентрации дырок в нелегированном монокристалле германия при $T = 300 \text{ К}$, если известно, что для германия $m_e^* = 0,55m_0$, $m_h^* = 0,388m_0$, $E_g = 0,67 \text{ эВ}$, а для кремния $m_e^* = 1,05m_0$, $m_h^* = 0,56m_0$, $E_g = 1,11 \text{ эВ}$.
28. Дайте определение зоны Бриллюэна. Рассмотрите строение первой зоны Бриллюэна для металлов, расположенных в IA и IB подгруппе. Рассчитайте емкость первой зоны Бриллюэна у Na.
29. Определите при $T = 0 \text{ К}$ для меди энергию Ферми (E_{Φ}) и волновой вектор электрона (k_{Φ}), находящегося на поверхности Ферми, если известно $a = 0,3608 \text{ нм}$, $m_e^* = m_0$.
30. Монокристалл кремния, представляющий собой цилиндр длиной 5 см, подвергнут одноосному упругому растяжению. Рассчитайте величину напряжения (σ), которое необходимо приложить к монокристаллу кремния (модуль Юнга кремния равен $130 \cdot 10^9 \text{ Па}$) для достижения деформации, равной $5 \cdot 10^{-6}$. Укажите величину, на которую изменится длина монокристалла после снятия напряжения.
31. Рассмотрите температурную зависимость удельной электропроводности (σ) в твердом и жидком германии (в том числе изменение σ при переходе из твердого состояния в жидкое).
32. Оцените при температуре, близкой к $T = 0 \text{ К}$, кинетическую энергию электрона, находящегося на поверхности Ферми натрия.

Раздел второй*

Химические связи, структура и свойства двойных и тройных полупроводниковых и диэлектрических соединений

Глава 4

Двойные полупроводниковые соединения

Глава 5

Тройные полупроводниковые соединения

Глава 6

Диэлектрические соединения

Глава 7

Аморфные полупроводники

Разбиение полупроводниковых соединений на классы проведено с учетом Периодического закона Д. И. Менделеева.

Химические связи в полупроводниковых и диэлектрических соединениях «организованы» более сложно, чем в элементарных полупроводниковых веществах. В образовании химических связей в соединениях участвуют разноименно заряженные ионы, что приводит к появлению ионной составляющей связи. В результате в полупроводниковых соединениях связи носят ковалентно-ионный или ковалентно-ионно-металлический характер.

В полупроводниковых и диэлектрических соединениях основные физические свойства зависят от доли той или иной составляющей связи. Эту особенность необходимо учитывать при разработке состава соединений разного назначения.

Рассмотрены особенности ближнего порядка, условия применения аморфных полупроводников на примере кремния. Объяснена роль введения водорода (гидрогенизации кремния) в подавлении вредной роли оборванных связей.

* Материал второго раздела тесно связан с материалом изложенным в третьем разделе. Поэтому для лучшего понимания и усвоения второго раздела, особенно глав 4 и 5, целесообразно обращаться к главам третьего раздела.

Глава 4

ДВОЙНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Общепринятой классификации двойных полупроводниковых соединений нет. Примем наиболее рациональную классификацию, получившую и наибольшее распространение. Она основана на объединении в один класс соединений, имеющих одинаковую стехиометрическую формулу и образованных элементами, расположенными в одинаковых группах Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. При этом элементы, находящиеся в подгруппах с меньшими номерами, обозначаются буквой А, а в подгруппах с большими номерами — буквой В. Например, соединения класса $A^{III}B^V$ (GaAs, GaP, InSb) образованы элементами IIIВ и VВ подгрупп, входящими в соединения в эквивалентных соотношениях, а соединения класса $A_2^VB_3^{VI}$ (Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3) — элементами VВ и VIВ подгрупп в соотношении 2 : 3. Таким образом, формула класса является обобщенной стехиометрической формулой соединений, объединенных в этот класс.

§ 1. Закономерности образования двойных полупроводниковых фаз

К двойным полупроводниковым фазам относятся двойные полупроводниковые соединения и твердые растворы между ними. Химические связи в этих фазах смешанные с преобладанием ковалентной составляющей; чаще всего это ковалентно-ионно-металлические связи, реже — ковалентно-ионные. Ионная составляющая связи обусловлена тем, что двойные фазы построены из атомов, принадлежащих разным группам. Она определяет вероятность принадлежности электронов связи одному из атомов, образующих связь; если эта вероятность равна 1/2, ионная составляющая равна нулю. Металлическая составляющая характеризует степень размытия «облака» валентных электронов, осуществляющих химическую связь.

Подобно тому, как в случае элементарных полупроводников обобщенной качествен-

ной характеристикой химической связи в подгруппе является порядковый номер элемента, в случае двойных соединений такой характеристикой связи в одном классе соединений является **средний атомный номер соединения**:

$$Z_{cp} = \sum_i C_i z_i / \sum_i C_i, \quad (4.1)$$

где C_i — число атомов i -го компонента в формульной единице; z_i — порядковый номер i -го компонента.

Например, средний атомный номер арсенида галлия ($GaAs$) равен 32: $Z_{cp}^{GaAs} = (31 + 33)/2$, а средний атомный номер полутеллурида индия (In_2Te_3) — 50,8: $Z_{cp}^{In_2Te_3} = (2 \cdot 49 + 3 \cdot 52)/5$.

В пределах классов соединений существует корреляция между свойствами соединений, определяемых природой химической связи, и их средним атомным номером.

Химические связи в двойных полупроводниковых соединениях образуются, в основном, в результате гибридизации валентных орбит типа sp , sp^2 , sp^3 , dsp^2 , d^2sp и др.

На рис. 3.17 показаны пространственные конфигурации различных типов связей, встречающихся в полупроводниковых фазах. Наличие смешанных связей приводит к сложному кристаллическому строению фаз. Для описания ряда структур Л. Полинг (1935 г.) ввел представление о **резонансе химических связей**, которое полезно при описании двойных полупроводниковых фаз.

Установлено, что большинство изученных двойных, а также тройных и более сложных полупроводниковых соединений подчиняются следующим эмпирическим закономерностям.

1. Во всех таких соединениях выполняется соотношение, предложенное канадскими исследователями Э. Музером и В. Пирсоном (**правило Музера—Пирсона**):

$$\frac{n_e}{n_a} + b = 8, \quad (4.2)$$

где n_e — число валентных электронов, приходящихся на формулу соединения (точнее, число электронов, участвующих в образовании связей); n_a — число атомов элемента-аниона (элемента из IVB—VIIB подгрупп), приходящихся на формулу соединения; b — среднее число химических связей между атомами элемента-аниона, приходящееся на один атом аниона; определение величины b требует знания кристаллической структуры соединения.

В соединении, для которого выполняется правило Музера—Пирсона, как бы эффективно достраивается валентная оболочка атома элемента-аниона до 8. Правило Музера—Пирсона эквивалентно правилу октета или правилу Юм—Розери для элементарных полупроводников (см. гл. 3). При этом **правило Юм—Розери** можно записать и следующим образом: $N_v + Z_k = 8$, где N_v — число валентных электронов элемента (для элементов, подчиняющихся правилу Юм—Розери, оно совпадает с номером группы Периодической системы); Z_k — координационное число, которое равно числу валентных электронов, «отдаваемых» на образование химической связи атомами первой координационной сферы. Такая запись правила Юм—Розери подчеркивает роль ближнего порядка в формировании структуры полупроводников; кроме того, она (в определенной степени) близка к уравнению (4.2), связанному с правилом Музера—Пирсона. В табл. 4.1 приведены примеры расчетов по правилу Музера—Пирсона.

2. Двойные полупроводниковые соединения содержат хотя бы один из элементов IVB—VIIB подгрупп.

3. Большинство таких фаз подчиняется правилу нормальной валентности: $x_A = y(8 - B)$, где A и B — валентность элементов A и B в соединении A_xB_y соответственно; x , y — стехиометрические коэффициенты. Например, в InSb $1 \cdot 3 = 1 \cdot (8 - 5)$.

4. Разность электроотрицательностей ΔX элементов, входя-

щих в двойное полупроводниковое соединение, обычно не мала.

В общем случае с повышением ΔX в соединении возрастает доля ионной составляющей связи, при этом компонент A условно рассматривается как катион, а компонент B — как анион.

§ 2. Двойные алмазоподобные полупроводниковые соединения

Алмазоподобные полупроводниковые фазы возникают при образовании ковалентных связей, обусловленных sp^3 -гибридизацией валентных орбит, и для них характерно тетраэдрическое расположение атомов в первой координационной сфере. Честь открытия двойных алмазоподобных фаз принадлежит Н. А. Горюновой.

Для двойных алмазоподобных полупроводниковых соединений, помимо четырех общих правил, выполняется следующее правило: в этих фазах на каждый атом в среднем приходится четыре валентных электрона — правило «четыре валентных электрона на атом» (**правило Горюновой**).

В отличие от элементарных полупроводников, в двойных соединениях атом одного сорта окружен четырьмя атомами другого сорта. Алмазоподобные фазы кристаллизуются в структуру сфалерита или вюрцита (см. рис. 4.1), а также в более сложные структуры (анти-

Таблица 4.1. Оценка эффективной достройки валентных оболочек атома аниона (элемента IVB—VIIB подгрупп Периодической системы) в двойных полупроводниковых фазах

Соединение	Класс	n_e	n_a	Структура	b	$n_e/n_a + b$
GaAs	$A^{III}B^V$	8	1	Сфалерит	0	8
CdTe	$A^{II}B^{VI}$	8	1	»	0	8
MgTe	$A^{II}B^{VI}$	8	1	Вюрцит	0	8
Mg ₂ Si	$A_2^{II}B^{VI}$	8	1	Антифлюорит	0	8
Ga ₂ Te ₃	$A_2^{III}B_3^{VI}$	24	3	Дефектный сфалерит	0	8
SiC	$A^{IV}B^{IV}$	8	2	Сфалерит	4	8
PbS*	$A^{IV}B^{VI}$	8	1	NaCl	0	8

* Число валентных электронов у свинца в этом соединении принимается равным двум, поэтому $n_e = 8$.

флюорит, дефектный сфалерит). Координационные числа в структурах сфалерита и вюрцита равны 4.

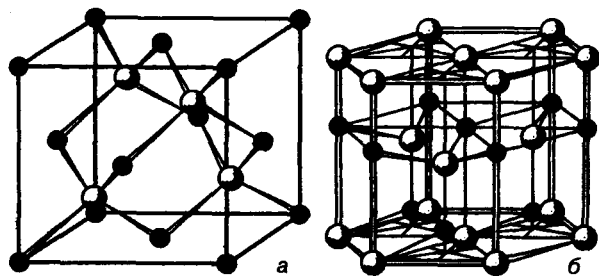


Рис. 4.1. Структуры сфалерита (а) и вюрцита (б)

Структура **сфалерита** относится к кубической сингонии. Она как бы состоит из двух гранцентрированных решеток, одна из которых построена из атомов А, другая — из атомов В, смещенных одна относительно другой на $1/4$ телесной диагонали. Из-за наличия атомов двух сортов структура сфалерита не содержит центра инверсии. Элементы симметрии структуры сфалерита¹ приведены ниже:

$3L_{4p}$	$4L_{3p}$	$6L_2$	$6P$
$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\{110\}$

(сравните с элементами симметрии структуры алмаза).

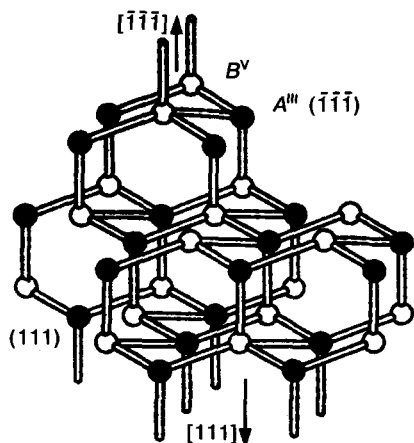


Рис. 4.2. Полярность плоскостей $\{111\}$ и направлений $\langle 111 \rangle$ у двойных соединений с решеткой сфалерита

В структуре сфалерита ряд кристаллографических плоскостей и направлений полярны (рис. 4.2), т. е. соответствующие семейства плоскостей и направлений образованы из двух подсемейств. Так, семейство плоскостей октаэдра $\{111\}$ состоит из подсемейства положительного $A\{111\}$ и отрицательного $B\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ тетраэдров, аналогично семейство направлений $\langle 111 \rangle$ — из подсемейств $A\langle 111 \rangle$ и $B\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$.

Каждая кристаллографическая плоскость $\{111\}$ построена из двух геометрических плоскостей атомов сорта А и В, т. е. представляет собой гофрированную поверхность. В случае подсемейства $A\{111\}$ внешняя поверхность кристалла состоит из атомов элемента А, а в случае подсемейства $B\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ — из атомов элемента В (см. рис. 4.2). Это обстоятельство приводит к тому, что порядок чередования атомов в направлениях $A\langle 111 \rangle$ и $B\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ различен. Поверхности $A\{111\}$ и $B\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ в алмазоподобных полупроводниковых соединениях характеризуются и различными поверхностными химическими связями (см. гл. 14).

Структура **вюрцита** относится к гексагональной сингонии. Первая координационная сфера построена так же, как в структуре сфалерита, а начиная со второй координационной сферы структуры различаются.

Структуру вюрцита можно представить как результат следующего преобразования структуры сфалерита (рис. 4.3). Выберем в сфалерите любую группу параллельных плоскостей $\{111\}$ и затем каждую плоскость этой группы приведем в двойниковое положение относительно предшествующей ей и следую-

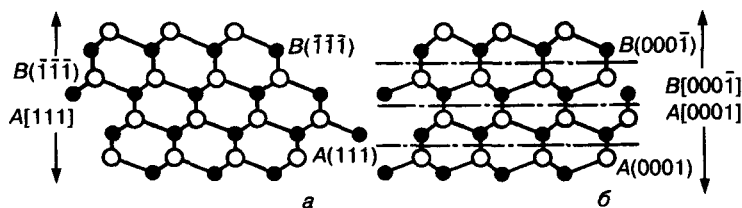


Рис. 4.3. Схема преобразования структуры сфалерита (а) в структуру вюрцита (б). Штрих-пунктирная линия — следы плоскостей двойникования. Показана полярность направлений $\langle 111 \rangle$ и плоскостей $\{111\}$ в структуре сфалерита, а также $\langle 0001 \rangle$ и $\{0001\}$ в структуре вюрцита

¹ Символом L_{np} обозначена полярная ось симметрии n -го порядка.

щей за ней плоскости, и тогда структура сфалерита превращается в структуру вюрцита. Плоскости $A\{111\}$ и $B\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ сфалерита адекватны плоскостям $A\{0001\}$ и $B\{000\bar{1}\}$ вюрцита.

В вюрците, как и в сфалерите, некоторые семейства кристаллографических плоскостей и направлений полярны, в том числе полярны плоскости $\{0001\}$ и направления $\langle 0001 \rangle$ (см. рис. 4.3).

Некоторые двойные алмазоподобные фазы кристаллизуются в структуры, которые могут рассматриваться как деформированные структуры вюрцита или сфалерита. Например, решетка BN представляет собой деформированную решетку вюрцита: плоскости $\{000\bar{1}\}$ из гофрированных поверхностей превратились в геометрические плоскости, при этом увеличилось межплоскостное расстояние. Каждый атом в этой структуре окружен четырьмя атомами, из которых три ближайших соседа расположены в одной с ним плоскости $\{0001\}$, а четвертый — на большем межатомном расстоянии в следующей плоскости $\{0001\}$ (по-видимому, в BN в плоскостях $\{0001\}$ химические связи обусловлены в значительной степени sp^2 -гибридизацией валентных орбит). Это приводит к увеличению слоистости решетки по сравнению с решеткой вюрцита.

К двойным алмазоподобным фазам относятся многие (но не все) соединения классов $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$, $A_2^{III}B_3^{VI}$, твердые растворы на основе этих соединений, а также SiC.

Соединения типа $A^{III}B^V$ и твердые растворы на их основе. В табл. 4.2 приведены структуры, в которые кристаллизуются соединения типа $A^{III}B^V$.

Таким образом, 16 соединений из 19, представленных в табл. 4.2, являются алмазоподобными. Соединение InBi по структуре приближается к алмазоподобной фазе, однако оно обладает преимущественно металлическими свойствами. Металлические свойства характерны и для соединений TlSb и TlBi, поэтому в дальнейшем они не рассматриваются.

Схема образования химических связей в алмазоподобных соединениях типа $A^{III}B^V$ показана на рис. 4.4. Эта схема формальна в том смысле, что не всегда верно указывает эффективные заряды ионов в соединениях типа

$A^{III}B^V$: по схеме катион несет единичный отрицательный заряд, а анион — единичный положительный заряд. В действительности, эффективные заряды ионов в различных соединениях различны, однако при этом эффективный заряд катиона всегда равен по величине и противоположен по знаку эффективному заряду аниона:

$$e_{A^{III}}^* = -e_{B^V}^*, \quad (4.3)$$

где $e_{A^{III}}^*$ и $-e_{B^V}^*$ — эффективные заряды катиона и аниона соответственно.

Таблица 4.2. Структуры соединений типа $A^{III}B^V$

Элемент и его номер в IIIB подгруппе	Элемент и его номер в VB подгруппе*				
	7 N	15 P	38 As	51 Sb	83 Bi
5 В	В и Сф	Сф	Сф	Сф	—
13 Al	В	Сф	Сф	Сф	—
31 Ga	В	Сф	Сф	Сф	—
49 In	В	Сф	Сф	Сф	InBi
81 Tl	—	—	—	CsCl	CsCl

* Здесь и далее: символы В и Сф — структуры типа вюрцита и сфалерита соответственно; прочерк — соединение не синтезировано.

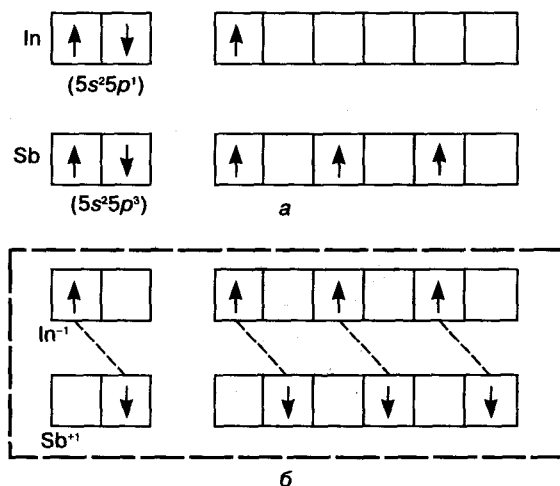


Рис. 4.4. Схема образования химических связей в соединениях типа $A^{III}B^V$ (на примере антимонида индия): а — валентные оболочки свободных атомов индия и сурьмы; б — химические связи в кристалле антимонида индия

Существует ряд неоднозначных методов оценки величины эффективного заряда иона в смешанной ковалентно-ионной связи: в их основе лежит идея о дробном заряде иона. В качестве примера рассмотрим один из них. Ковалентную связь между двумя атомами A и B можно описать волновой функцией ψ_{AB} :

$$\psi_{AB} = \psi_A + \psi_B, \quad (4.4)$$

где ψ_A и ψ_B — волновые функции атомов A и B соответственно.

Уравнение для ковалентно-ионной связи будет иметь следующий вид:

$$\psi_{AB} = \lambda \psi_A + \psi_B,$$

где λ — параметр, на основе которого можно вычислить значения $e_{A^{III}}^*$ и $e_{B^V}^*$.

Относительная доля времени, которое электрон проводит вблизи атома A , равна $\lambda^2/(1 + \lambda^2)$, а вблизи атома B эта доля времени составляет $1/(1 + \lambda^2)$. Среднее число валентных электронов, приходящееся на долю атома A , равно $8\lambda^2/(1 + \lambda^2)$.

Отсюда эффективный заряд атома-катиона составит

$$e_{A^{III}}^* = \left(3 - \frac{8\lambda^2}{1 + \lambda^2}\right)e = \left(\frac{3 - 5\lambda^2}{1 + \lambda^2}\right)e. \quad (4.5)$$

Эффективный заряд атома B^V находится по формуле (4.3); значение λ изменяется от 1 до 0.

В случае чисто ковалентной связи $\lambda = 1$ и $e_{A^{III}}^* = -1e$, а $e_{B^V}^* = +1e$ (где e — заряд электрона), т. е. значения эффективного заряда A^{III} совпадают с величиной, полученной по схеме образования химических связей в результате sp^3 -гибридизации валентных орбит. В случае ионной связи $\lambda = 0$ и $e_{A^{III}}^* = +3e$, $e_{B^V}^* = -3e$.

Возможна ситуация, при которой эффективные заряды ионов равны нулю (связь нейтральна). Согласно уравнению (4.5), она реализуется при $\lambda = \sqrt{3/5}$.

В соединениях типа $A^{III}B^V$ эффективные заряды ионов составляют $(0,1-0,6)e$; с увеличением эффективного заряда увеличивается доля ионной составляющей связи. В табл. 4.3

приведены значения эффективного заряда для ряда соединений $A^{III}B^V$. Из этой таблицы следует, что наименьшим эффективным зарядом, а следовательно, и малой долей ионной составляющей в химической связи обладают соединения BP и $GaSb$.

Таблица 4.3. Значения эффективного заряда ионов e^* для соединений $A^{III}B^V$

Соединение	e^*	Соединение	e^*
BN	0,55	InP	0,27
GaN	0,40	GaAs	0,20
AlN	0,40	InAs	0,22
BP	0,1	AlSb	0,19
AlP	0,28	GaSb	0,15
GaP	0,24	InSb	0,21

Примечание. Данные взяты из книги: Шур М. Современные приборы на основе арсенида галлия. — М.: Мир, 1991.

Качественно доля ионной составляющей в связи может оцениваться по разности электроотрицательностей элементов, из которых образовано соединение, с учетом доли металлической составляющей связи. Доля металлической составляющей связи растет с увеличением среднего порядкового номера соединения. Для ряда соединений типа $A^{III}B^V$ построены картины объемного распределения плотности валентных электронов. Концентрация валентных электронов повышена вблизи ионов и вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, т. е. вдоль кратчайших межатомных расстояний.

Наличие ионной составляющей связи приводит к тому, что в ряде соединений типа $A^{III}B^V$ плоскостями скола наряду с $\{111\}$ являются плоскости $\{110\}$, причем вероятность скола по $\{110\}$ тем выше, чем больше доля ионной составляющей связи. Это обусловлено возникновением дополнительных кулоновских сил притяжения между соседними плоскостями $\{111\}$, состоящими из атомов разного сорта, и отталкивания между плотноупакованными плоскостями $\{110\}$, построенными из равного количества атомов A и B .

Из общих соображений следует, что двойниковая структура в фазах с решеткой сфалерита дополнительно стабилизируется силами кулоновского взаимодействия, так как анионы и катионы симметрично располагаются

относительно плоскости двойникования. Поэтому фазы с большей долей ионной составляющей связи кристаллизуются в структуру вюрцита (см. табл. 4.2).

Химические связи и структуры кристаллической и обратной решеток определяют строение валентной зоны и зоны проводимости соединений типа $A^{III}B^V$. Кристаллические и обратные решетки соединений типа $A^{III}B^V$ со структурой сфалерита имеют общие черты с кристаллическими и обратными решетками элементарных алмазоподобных полупроводников. На рис. 4.5 представлено распределение электронной плотности (речь идет о плотности валентных электронов) в кристаллической решетке GaAs и AlAs в направлении $\langle 111 \rangle$ (направление химической связи). Ва-

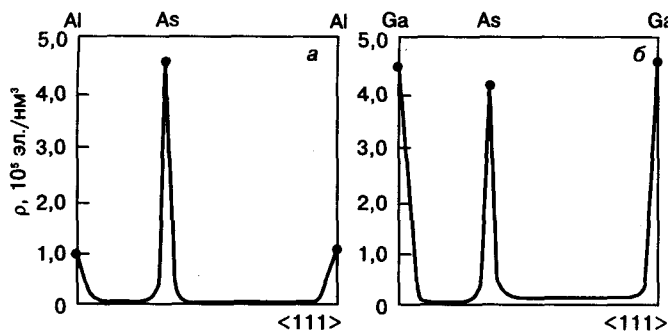


Рис. 4.5. Распределение электронной плотности ρ в решетке арсенида алюминия (а) и арсенида галлия (б) вдоль направления $\langle 111 \rangle$ при температуре -100°C (Сирота Н. Н., Ольхенович Н. М. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. — Минск: Наука и техника, 1965.)

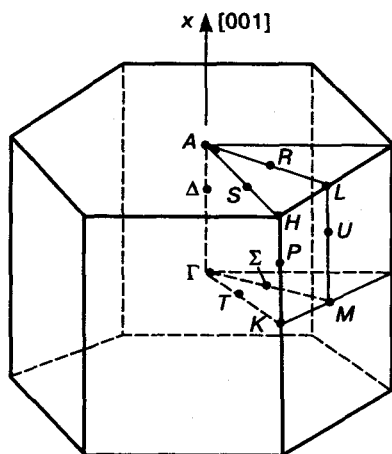


Рис. 4.6. Первая зона Бриллюэна для решетки вюрцита. Указаны симметричные точки и направления

лентные электроны образуют «мостики» электронной плотности или области перекрытия в направлении химической связи. Это, в частности, характерно для ковалентной связи, возникающей в результате sp^3 -гибридизации орбит валентных электронов.

Первая зона Бриллюэна в веществах со структурой сфалерита, так же как и в веществах со структурой алмаза, представляет собой кубоктаэдр; первая зона Бриллюэна в веществах со структурой вюрцита показана на рис. 4.6.

Зона проводимости соединений $A^{III}B^V$ состоит из нескольких подзон (рис. 4.7, 4.8). Как правило, их экстремальные точки расположены в центре зоны Бриллюэна [$k = (000)$] и на осях $\langle 111 \rangle$ (L) и $\langle 100 \rangle$ (X).

В большинстве соединений типа $A^{III}B^V$ минимум зоны проводимости, определяющий ширину запрещенной зоны E_g , находится вблизи точки $k = (000)$ (точка Γ). Исключения составляют некоторые соединения, в том числе AlSb, GaP, у которых минимум зоны проводимости располагается в направлении $\langle 100 \rangle$ на 0,3 и 0,4 эВ соответственно ниже минимума в точке Γ .

Валентная зона также состоит из нескольких подзон, две из которых стыкуются в центре зоны Бриллюэна. Одна из подзон обычно

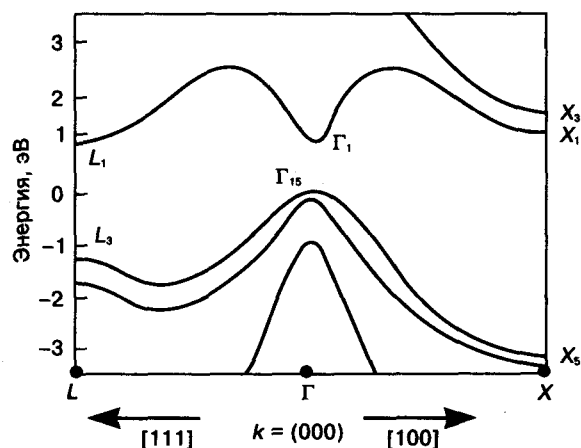


Рис. 4.7. Зонная структура антимонида галлия. За начало отсчета взята точка Γ_{15} (максимум валентной зоны). Приблизительные значения энергетических зазоров: $\Gamma_1 - \Gamma_{15}$ (ширина запрещенной зоны E_g) = 0,81 эВ (4 К); $L_1 - \Gamma_1$ = 0,08 эВ (300 К); $X_1 - \Gamma_1$ = 0,4 эВ (300 К); $L_1 - L_3$ = 2,0 эВ (300 К); $X_1 - X_5$ = 4,2 эВ (300 К)

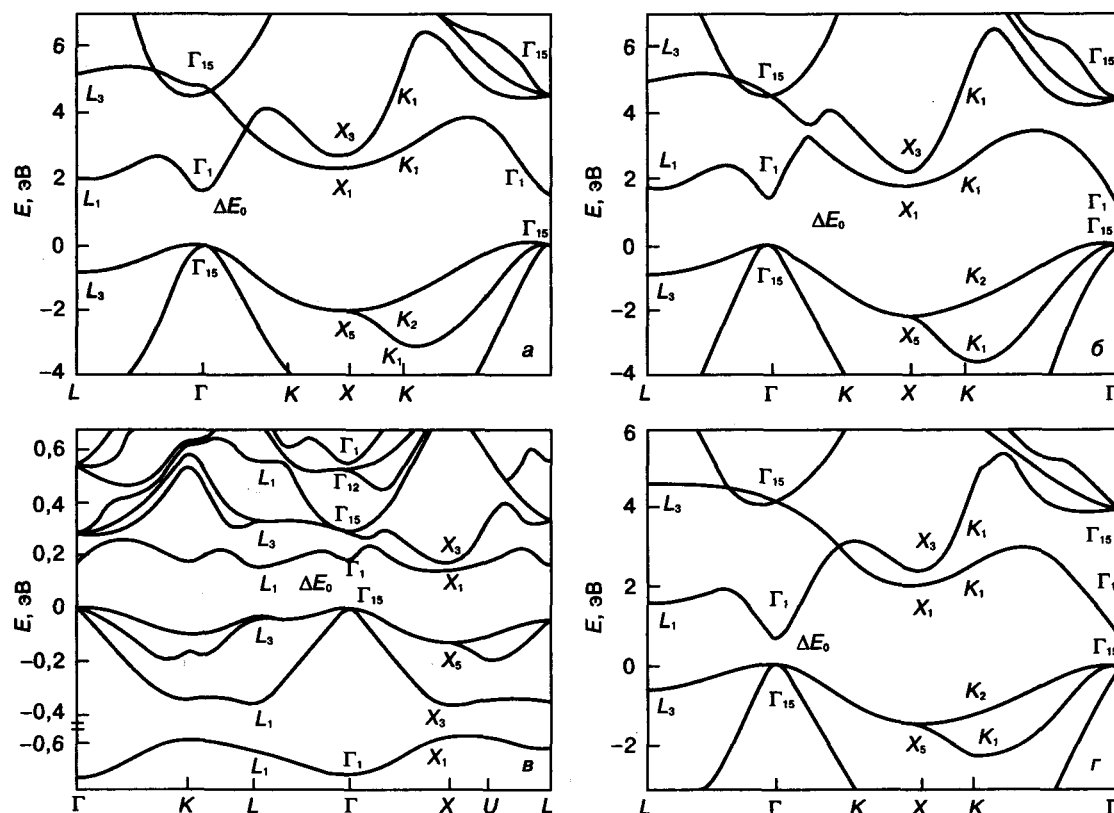


Рис. 4.8. Зонная структура некоторых соединений типа $A^{III}B^V$: а — InP; б — GaAs; в — AlSb; г — InSb

отщеплена из-за спин-орбитального взаимодействия. Это приводит к существованию в соединениях $A^{III}B^V$ двух типов дырок с разными эффективными массами.

Максимумы валентных зон, как правило, находятся вблизи центра зоны Бриллюэна (несколько смещены вдоль оси L).

На рис. 4.7 приведена зонная структура антимонида галлия, изученная достаточно детально, а на рис. 4.8 — энергетические зоны ряда соединений типа $A^{III}B^V$ (InP, GaAs, AlSb, InSb). Если положение минимума зоны проводимости совпадает по направлению с максимумом валентной зоны, в фазе осуществляются прямые оптические переходы между зонами, в противоположном случае — не прямые переходы. В первом случае материалы помимо целого ряда применений служат основой для создания оптических квантовых генераторов (лазеров).

Существует корреляция между средним атомным номером двойного соединения и его

свойствами. Особенно отчетливо она выявляется при группировке соединений по подклассам (по общему аниону). В частности, с ростом металлической составляющей величина E_g уменьшается (табл. 4.4).

В подклассах соединений, по-видимому, существует корреляция между средним атомным номером соединения и зонной структурой. Так, для подкласса антимонидов (см. рис. 4.7 и 4.8) с увеличением среднего атомного номера (от AlSb до InSb) уменьшается зазор между экстремумами вблизи точек Γ , X , L ; в зоне проводимости закономерно изменяется положение экстремальных точек относительно минимума, расположенного в точке Γ . Такая корреляция открыла путь для синтеза полупроводниковых фаз на основе соединений типа $A^{III}B^V$ с заданными физическими свойствами.

Соединения типа $A^{III}B^V$ в первом приближении плавятся конгруэнтно (рис. 4.9), в системах $A^{III}-B^V$ существуют узкие области го-

могущности соединений $A^{III}B^V$ (области твердых растворов компонентов в данном соединении). Одно из наиболее широко используемых соединений — арсенид галлия. Он является прямым полупроводником с большой шири-

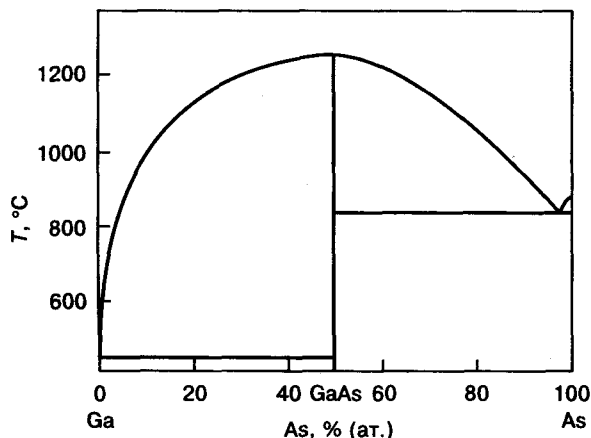


Рис. 4.9. T - X -проекция фазовой диаграммы Ga—As

ной запрещенной зоны (1,42 эВ при 300 К) и высокой подвижностью электронов ($9000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, при 300 К). Монокристаллы арсенида галлия получают с заданным распределением легирующих примесей и управляемой концентрацией структурных дефектов, а следовательно, с широким набором физических свойств. Так, выращивают легированные монокристаллы с удельным сопротивлением (при 300 К) от $\sim 10^{-3}$ до $10^{12}—10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ («полуизолирующий» арсенид галлия, его удельное сопротивление близко к удельному сопротивлению ультрачистого собственного арсенида галлия).

Эти и другие физические характеристики арсенида галлия, а также удачное их сочетание позволили использовать его для создания большой группы приборов микро- и оптоэлектроники, солнечной энергетики. Арсенид галлия нашел широкое промышленное применение для изготовления транзисторов,

Таблица 4.4. Свойства соединений типа $A^{III}B^V$

Соединение	$Z_{\text{ср}}$	Элементарный аналог	Период решетки, нм	$T_{\text{пл}}$, К	E_g при 300 К, эВ	$E_{\text{вал}}$, эВ	m^* вблизи минимума зоны проводимости	μ_n при 300 К, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	μ_p при 300 К, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
BN(C)	6	C	0,3615	~ 3300	$6,0 \pm 0,5$	15—32	—	—	—
AlN	10	Si + C	$a = 0,3111$, $c = 0,4978$	~ 2673	$5,9 \pm 0,2$	—	—	—	14
GaN	19	Ge + C	$a = 0,3188$, $c = 0,5186$	~ 1500	3,33	—	0,19	440	—
InN	28	α -Sn + C	$a = 0,3583$, $c = 0,5693$	1200 ± 100	1,95	—	—	250 ± 50	—
BP	10	C + Si	0,4537	~ 2800	2,0	16,3	—	—	500
AlP	14	Si	0,54625	~ 2800	2,43	13,7	—	—	—
GaP	23	Ge + Si	0,54505	~ 1740	2,25	14,2	0,35	150	120
InP	32	Ge	0,58687	1343	1,28	—	0,07	5000	150
BAAs	19	C + Ge	0,4777	~ 2300	1,46 (опт.)	—	—	—	100—400 (77—500 К)
AlAs	23	Si + Ge	0,5662	~ 2000	2,16	10,5	0,50	1200	~ 100
GaAs	32	Ge	0,5653	1510	1,428	12,0	0,07	8500	420
InAs	41	α -Sn + Ge	0,6058	1216	0,45	—	0,023	33000	460
BSb	28	C + α -Sn	—	—	2,60	—	—	—	—
AlSb	32	Ge	0,6135	1333	1,5—1,6	—	0,39	230	330
GaSb	41	Ge + α -Sn	0,6096	985	0,72	—	0,49 (77 К)	4000	1400
InSb	50	α -Sn	0,6479	798	0,18	6,4	0,13 (77 К)	78000	750
InBi	66	α -Sn + Pb	—	—	—	—	—	1100000 (77 К)	—

Примечание. Под элементарным аналогом понимается простое вещество или гипотетический эквивалентный твердый раствор, состоящий из простых веществ. В случае простого вещества порядковый номер элементарного аналога совпадает со средним атомным номером соединения, а в случае гипотетического твердого раствора сумма атомных номеров веществ равна «суммарному» атомному номеру соединения.

$E_{\text{вал}}$ — ширина валентной зоны.

интегральных схем, диодов, лазеров, солнечных элементов и др. По объемам производства он занимает третье место (после кремния и германия). Поэтому арсенид галлия и твердые растворы на его основе изучены более детально, чем другие соединения типа $A^{III}B^V$ и твердые растворы на их основе. В связи с этим ряд закономерностей образования соединений типа $A^{III}B^V$ иллюстрируется данными, полученными для арсенида галлия.

Первые экспериментальные исследования области гомогенности на основе арсенида галлия в системе Ga—As были выполнены Страуманисом и Кимом. Они показали, что в системе Ga—As при высоких температурах образуется область твердых растворов протяженностью от 49,935 до 50,015 % (ат.) As. Дальнейшие исследования выявили сильную температурную зависимость протяженности этой области, так же как и областей твердых растворов на основе других соединений типа $A^{III}B^V$.

В пределах области гомогенности период решетки арсенида галлия (точнее, твердых растворов As и Ga на его основе) при 35 °C и 100 кПа изменяется от 0,565298 (избыток Ga) до $0,565325 \pm 0,000003$ нм (избыток As). При этом изменяются электрические свойства арсенида галлия. Например, в неотожженных после выращивания кристаллах n -типа проводимости концентрация электронов при 300 К изменяется от $3 \cdot 10^{14}$ (избыток As) до $2,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (избыток Ga). Отжиг кристаллов арсенида галлия в парах мышьяка приводит к увеличению концентрации электронов и их подвижности. Экспериментально определенная плотность арсенида галлия стехиометри-

ческого состава равна $5,3180 \pm 0,0003 \text{ г/см}^3$, при избытке мышьяка она уменьшается до $5,3157 \pm 0,0003 \text{ г/см}^3$. По-видимому, на основе арсенида галлия образуются преимущественно твердые растворы вычитания, а также замещения. Возможны области суперпозиции нескольких типов твердых растворов на основе арсенида галлия, особенно при значительном избытке галлия или мышьяка (например, суперпозиция твердых растворов вычитания и внедрения). Так, в кристаллах с избытком галлия основными дефектами являются вакансии мышьяка (твердый раствор вычитания), а в кристаллах с избытком мышьяка — межузельные атомы мышьяка (твердый раствор внедрения). Эти дефекты являются электрически активными дефектами.

Можно термодинамически оценить протяженность области твердых растворов (область гомогенности) на основе арсенида галлия. При заданных температурах проводят термодинамические расчеты равновесной концентрации различных типов точечных дефектов: вакансий $[V_{\text{Ga}}]$ и дивакансий галлия $[(V_{\text{Ga}})_2]$, а также вакансий мышьяка $[V_{\text{As}}]$. Выбранные для оценок типы точечных дефектов согласованы с результатами экспериментальных работ. По разности концентраций вакансий мышьяка и галлия находят отклонение состава твердой фазы от стехиометрического для разных температур, т. е. получают сведения о протяженности области твердых растворов. Термодинамические расчеты проводят на основе закона действующих масс.

В табл. 4.5 приведены реакции образования дефектов, используемые для оценки их концентраций в пределах области гомогеннос-

Таблица 4.5. Расчет области гомогенности на основе GaAs

Номер реакции	Реакция	Уравнение, описывающее константу равновесия реакции	Уравнение, описывающее температурную зависимость константы равновесия реакции
1	$0 \rightleftharpoons e^- + h^+$	$K_i = [n][p]$	$K_i = 10^{-12} T^3 \exp(-1,88 \cdot 10^4/T)$
2	$0 \rightleftharpoons V_{\text{Ga}} + V_{\text{As}}$	$K_s = [V_{\text{Ga}}][V_{\text{As}}]$	$K_s = 1,15 \cdot 10^4 \exp(-4,64 \cdot 10^4/T)$
3	$2V_{\text{Ga}} \rightleftharpoons (V_{\text{Ga}})_2$	$K_p = [(V_{\text{Ga}})_2]/[V_{\text{Ga}}]^2$	$K_p = 6,0 \exp(-1,36 \cdot 10^4/T)$
4	$V_{\text{Ga}} \rightleftharpoons V_{\text{Ga}}^- + h^+$	$K_a = [p][V_{\text{Ga}}^-]/[V_{\text{Ga}}]$	$K_a = 9,6 \cdot 10^{-8} T^{3/2} \exp(-510/T)$
5	$V_{\text{As}} \rightleftharpoons V_{\text{As}}^+ + e^-$	$K_b = [V_{\text{As}}^+][n]/[V_{\text{As}}]$	$K_b = 4,9 \cdot 10^{-9} T^{3/2} \exp(-70/T)$
6	$(V_{\text{Ga}})_2 \rightleftharpoons (V_{\text{Ga}})_2^- + h$	$K_{2a} = [(V_{\text{Ga}})_2^-][p]/[(V_{\text{Ga}})_2]$	$K_{2a} = 9,6 \cdot 10^{-8} T^{3/2} \exp(-510/T)$
7	$1/2 \text{As}_2(r) \rightleftharpoons \text{As}_{\text{As}}^+ + V_{\text{Ga}}$	$K_{\text{As}_2(r)} = [\text{As}_{\text{As}}][V_{\text{Ga}}]/[P_{\text{As}_2}^{1/2}]$	$K_{\text{As}_2(r)} = 3,8 \cdot 10^{-4} \exp(-6650/T)$

ти арсенида галлия в зависимости от парциального давления мышьяка в газовой фазе (P_{As_2}), а также выражения для констант равновесия соответствующих реакций. Расчет ведут в предположении, что область гомогенности GaAs представляет собой идеальный раствор. Уравнения, приведенные в табл. 4.5, включают в себя восемь неизвестных: n , p , $[V_{As}]$, $[V_{Ga}]$, $[(V_{Ga})_2]$, $[V_{As}^+]$, $[V_{Ga}^-]$ и $[(V_{Ga})_2^-]$. Поэтому для однозначного получения указанных неизвестных к семи написанным уравнениям добавляется восьмое уравнение — уравнение электронейтральности. В упрощенном виде оно выглядит так:

$$n + [V_{Ga}^-] + [(V_{Ga})_2^-] = p + [V_{As}^+].$$

Температурную зависимость констант равновесия находили на основе соотношения

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (4.6)$$

где ΔS и ΔH — изменение энтропии и энтальпии реакции соответственно; K^0 — постоянный множитель, так как ΔS практически не зависит от температуры; R — газовая постоянная.

Значения ΔS (а следовательно, и K^0) и ΔH определяют с учетом экспериментальных данных.

Парциальное давление мышьяка (P_{As_2}) оценивают с учетом фазовых равновесий в системе Ga—As, построенной в координатах P — T — X . На рис. 4.10 представлена зависимость границ области гомогенности GaAs от температуры. По полученным результатам рассчитывают область гомогенности на основе GaAs следующим образом. Определяют степень отклонения состава фазы от стехиометрического δ , например по мышьяку, при фиксированной температуре:

$$\delta_{As} = [V_{Ga}] + [V_{Ga}^-] + 2[(V_{Ga})_2] + 2[(V_{Ga})_2^-] - [V_{As}] - [V_{As}^+].$$

Если $\delta_{As} > 0$, в твердом растворе в избытке против стехиометрического состава находится As, если $\delta_{As} < 0$, — Ga. Далее, при фиксированной температуре рассчитывают содержание в твердом растворе мышьяка и галлия. Например, если $\delta_{As} > 0$, то

$$N_{Ga} = \frac{1 - \delta_{As}}{2}, \quad N_{As} = \frac{1 - \delta_{As}}{2} + \delta_{As}.$$

Значения N_{As} и N_{Ga} (так же, как и протяженность области гомогенности) зависят от температуры.

Во многом подобным образом построены области гомогенности (области твердых растворов) на основе других соединений типа $A^{III}B^V$ (см. рис. 4.10). Из рис. 4.10 видно, что протяженность областей твердых растворов сложным образом зависит от температуры, стремясь к нулю при $T \rightarrow 0$ К. Это приводит к тому, что твердые растворы, ненасыщенные и насыщенные компонентами соединения при высоких температурах, становятся пересыщенными по одному из компонентов при более низких. Последнее вызывает их распад, а следовательно, и изменение их физических свойств.

В общем случае основные компоненты твердых растворов на основе соединений $A^{III}B^V$

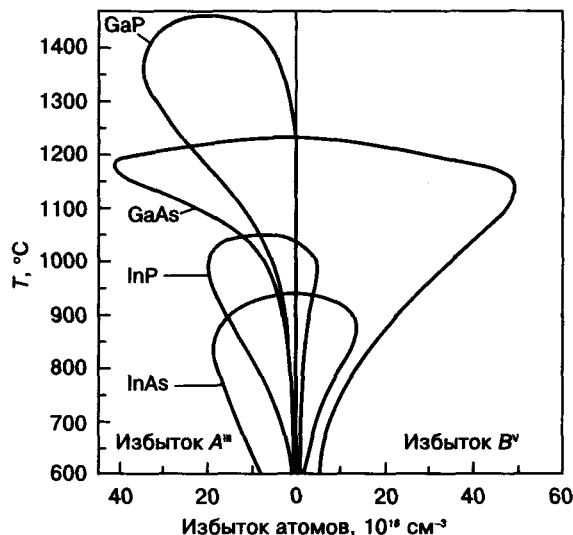


Рис. 4.10. Области гомогенности некоторых соединений типа $A^{III}B^V$. Приведены расчетные кривые солидуса и растворимости (Morozov A. N., Bublik V. T. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 75. N 3. P. 497—503.)

— это атомы A^{III} и B^{V} , находящиеся на своих местах в узлах решетки (A_A^{III} и B_B^{V}) и в междоузлиях (A_i^{III} и B_i^{V}), вакансии по атомам A^{III} и B^{V} ($V_{A^{\text{III}}}$ и $V_{B^{\text{V}}}$), а также небольшие группы атомов (ассоциаты, кластеры), состоящие из перечисленных атомных частиц. Возможно, что часть атомов в растворах соединений с малой долей ионной составляющей связи может размещаться в узлах не своей подрешетки (A_B^{III} и B_A^{V}). Такие дефекты получили название **антиструктурных дефектов**. Например, в арсениде галлия возможны антиструктурные дефекты: галлий в позициях мышьяка (Ga_{As}) и мышьяк в позиции галлия (As_{Ga}). Их особенностью является и то, что они в отличие от «обычных» атомов окружены подобными атомами. В случае размещения двух антиструктурных дефектов рядом они образуют нейтральные пары (рис. 4.11).

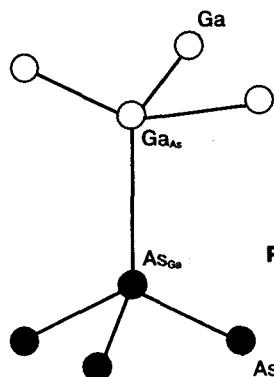


Рис. 4.11. Образование нейтральных пар в арсениде галлия

Распад твердых растворов на основе соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ в зависимости от температуры приводит к выделению жидких или твердых растворов на основе $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и к изменению концентрации этих компонентов в твердом растворе на основе $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. В соединениях $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ распад пересыщенных твердых растворов происходит с выделением и собственных точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов); что обуславливает образование микродефектов различной природы (см. гл. 19).

Экспериментальное определение протяженности области гомогенности на основе $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ в системах $A^{\text{III}}-B^{\text{V}}$, а также типов твердых растворов требует использования прецизионных методов исследования, в частности прецизионного (с высокой точностью) определения

плотности d и периода решетки a . Зная эти величины, можно в первом приближении оценить строение твердого раствора. Например, по экспериментально установленному периоду решетки a рассчитывают так называемую рентгеновскую плотность d_p , г/см³:

$$d_p = \frac{(4A_{A^{\text{III}}} + 4A_{B^{\text{V}}}) \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{a^3 \cdot 10^{-21}}, \quad (4.7)$$

где $A_{A^{\text{III}}}$ и $A_{B^{\text{V}}}$ — атомные массы элементов A^{III} и B^{V} соответственно, где a — период решетки, нм.

Полученную величину d_p сопоставляют с экспериментально определенной, например методом гидростатического взвешивания, плотностью d_s : $\Delta d = d_p - d_s$.

В тех случаях, когда $\Delta d = 0$, фаза отвечает примерно стехиометрическому составу соединения типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$; когда $\Delta d > 0$ — преимущественно твердому раствору вычитания, а когда $\Delta d < 0$ — преимущественно твердому раствору внедрения. Эти оценки позволяют получить не только данные о приблизительном строении твердого раствора на основе соединения $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, но и разностную концентрацию точечных дефектов.

Расчет на основе **закона действующих масс** предполагает, что ансамбль компонентов и дефектов соединения при каждой температуре в условиях равновесия является строго определенным. В реальных твердых растворах всегда есть флуктуации состава, присутствуют фоновые примеси, взаимодействующие с основными компонентами, существует многообразие различных структурных дефектов. Поэтому все расчеты областей гомогенности следует считать приближенными. Как правило, такие расчеты должны сопровождаться экспериментальными исследованиями еще целого ряда физических свойств твердого раствора.

У ряда соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ максимальная температура плавления не отвечает стехиометрическому составу. Это необходимо учитывать при получении кристаллов и пленок соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ заданного состава.

Рассматриваемые фазы обладают полупроводниковыми свойствами только в опре-

деленном интервале температур и давлений. При некоторых, как правило, высоких давлениях происходит их полиморфное превращение в фазы с металлическими химическими связями, а следовательно, и с металлическими свойствами. При изменении давления P , так же как и температуры, изменяются зонная структура и свойства двойных алмазоподобных соединений. В табл. 4.6 приведены коэффициенты, характеризующие изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от давления (в интервале давлений от 10^5 до 10^9 Па) при постоянной температуре $(\partial E_g/\partial P)_T$ и от температуры при постоянном (атмосферном) давлении $(\partial E_g/\partial T)_P$ для подкласса антимонидов соединений типа $A^{III}B^V$. В общем случае

$$\Delta E_g = \Delta E_g^0 + \left(\frac{\partial E_g}{\partial P} \right)_T \Delta P + \left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_P \Delta T, \quad (4.8)$$

где E_g^0 — ширина запрещенной зоны при $T = 0$ К и $P = 1$ ат.

Из данных табл. 4.6 следует, что при увеличении давления в рассматриваемом интервале ширина запрещенной зоны соединений

Таблица 4.6. Влияние давления и температуры на значения ΔE_g ряда соединений типа $A^{III}B^V$

Соединение	Z_{cp}	$(\partial E_g/\partial P)_T$, эВ/(кгс · см ⁻²)	$(\partial E_g/\partial T)_P$, эВ/К
AlSb	32	$-1,6 \cdot 10^{-6}$	$-3,5 \cdot 10^{-4}$
GaSb	41	$12,0 \cdot 10^{-6}$	$-1,0 \cdot 10^{-4}$
InSb	50	$15,0 \cdot 10^{-6}$	$-3,0 \cdot 10^{-4}$

GaSb и InSb растет. (Однако после того, как давление превысит некоторую величину, ширина запрещенной зоны этих соединений начинает уменьшаться). Отрицательный коэффициент $(\partial E_g/\partial P)_T$ у AlSb связан, видимо, с тем, что значение E_g у AlSb определяется энергетическим зазором между иными экстремальными точками, чем у остальных соединений рассматриваемого подкласса (см. рис. 4.8).

Расплавы большинства соединений $A^{III}B^V$ обладают металлическими свойствами: при плавлении соединений $A^{III}B^V$ у них происходит изменение типа химической связи, увеличивается координационное число, возрастает удельная электропроводность и плотность, т. е. происходит такое же изменение свойств, как у германия и кремния.

В тройных системах $A_1^{III}-A_2^{III}-B^V$ (например, In—Ga—Sb) и $A^{III}-B_1^V-B_2^V$ (в частности, In—As—Sb), а также в четверных системах, образованных элементами IIIB и VB подгрупп, политермические разрезы между соединениями типа $A^{III}B^V$, как правило, являются квазибинарными системами. В этих квазибинарных системах на основе соединений, кристаллизующихся в алмазоподобные структуры, существуют области твердых растворов тем большей протяженности, чем меньше различия между периодами решеток исходных соединений (и, следовательно, между ковалентными тетраэдрическими радиусами атомов взаимодействующих фаз), а также между степенью поляризации химических связей соединений (т. е. в доле ионной составляющей связи взаимодействующих фаз).

Таблица 4.7. Взаимодействие GaAs с соединениями типа $A^{III}B^V$ в квазибинарных системах GaAs— $A^{III}B^V$

Квазибинарная система	Δa , нм	$\Delta a/a_{GaAs}$, %	Δe^*	Характер взаимодействия
GaAs—AlAs	0,0009	0,2	0,01—0,20	Непрерывный ряд твердых растворов То же » » »
GaAs—GaP	0,0202	3,6	0,04	
GaAs—InP	0,0216	3,3	0,07	
GaAs—GaSb	0,0343	6,1	0,05	
GaAs—InAs	0,0405	7,2	0,02	
GaAs—InSb	0,0825	14,6	0	Твердые растворы на основе обеих фаз, образующих систему. Протяженность областей твердых растворов ~15 % (мол.) с обеих сторон квазибинарной системы

Примечание. Δe^* — разность эффективных зарядов ионов GaAs и растворенной фазы: $\Delta e^* = e_{GaAs}^* - e_{A^{III}B^V}^*$ (данные по e^* взяты из табл. 4.3, кроме системы GaAs—AlAs).

В табл. 4.7 приведены сведения о характере взаимодействия арсенида галлия с другими двойными алмазоподобными соединениями типа $A^{III}B^V$. Из этой таблицы следует, что геометрический фактор начинает влиять на протяженность области твердых растворов тогда, когда величина $\Delta a/a_{GaAs} = (a_{GaAs} - a_{A^{III}B^V})/a_{GaAs} > 15-17\%$. Это положение является общим для квазибинарных систем $A^{III}B^V-A^{III}B^V$. Можно предположить, что различия в степени ионности связей влияют на протяженность области твердых растворов тогда, когда Δe^* превышает $\sim(0,1-0,2)e$.

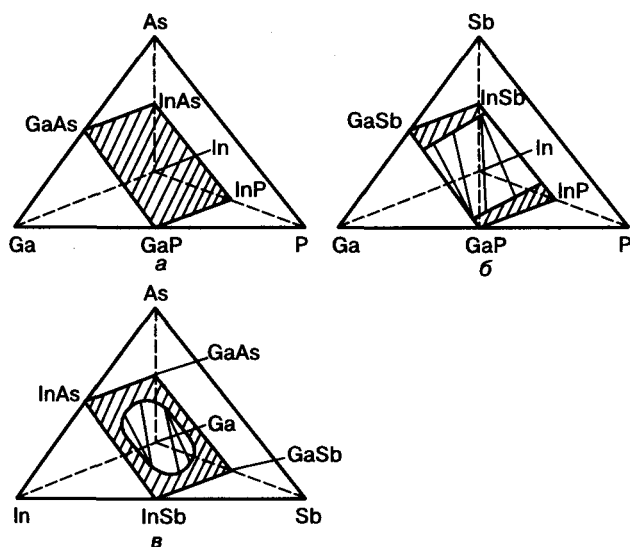


Рис. 4.12. Расположение областей твердых растворов (заштрихованные области) в некоторых четверных системах $A_1^{III}-A_2^{III}-B_1^V-B_2^V$: а — Ga-In-P-As; б — Ga-In-P-Sb; в — Ga-In-As-Sb

На рис. 4.12 показано расположение областей твердых растворов в четверных системах, построенных на основе некоторых соединений типа $A^{III}B^V$.

В твердых растворах замещения на основе соединений типа $A^{III}B^V$, как и в чистых соединениях, осуществляются смешанные ковалентно-ионно-металлические связи. Твердые растворы замещения на основе соединений $A^{III}B^V$, так же как и вообще растворы замещения на основе алмазоподобных веществ и соединений, в определенной степени подчиняют-

ся правилу «четыре валентных электрона на атом». Таким образом, правило, сформулированное Н. А. Горюновой для соединений, кристаллизующихся в структуре сфалерита, вюрцита и халькопирита, можно распространить с определенными оговорками на твердые растворы замещения алмазоподобных соединений. Эти твердые растворы по аналогии с соединениями можно назвать алмазоподобными растворами. Правда, в случае алмазоподобных растворов (как показал эксперимент) правильнее говорить не о том, что такие растворы подчиняются правилу «4 электрона на атом», а о том, что в них «реализовано» стремление к соблюдению этого правила¹.

Алмазоподобные твердые растворы реализуются тогда, когда наряду с другими закономерностями, связанными с образованием алмазоподобных фаз, в них сохраняются примерно четыре валентных электрона на атом.

В случае алмазоподобных твердых растворов на основе соединений $A^{III}B^V$ это правило можно записать так:

$$\left(3 \sum_i X_{k_i} + 5 \sum_j X_{a_j} \right) / 100 \cong 4 \text{ эл./ат.}, \quad (4.9)$$

где X_{k_i} — концентрация i -го катиона в растворе; X_{a_j} — концентрация j -го аниона.

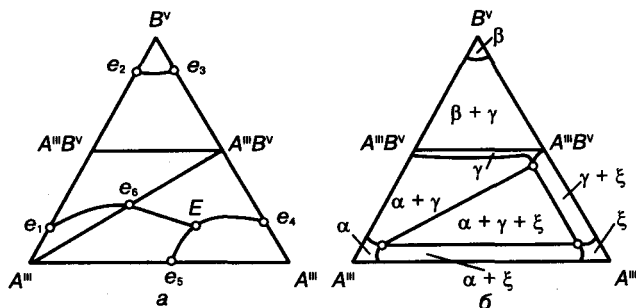


Рис. 4.13. Фазовая диаграмма системы $A_1^{III}-A_2^{III}-B^V$: а — проекция поверхностей ликвидуса на плоскость концентрационного треугольника; б — изотермическое сечение системы при $T < T_E$; в — часть вертикального (политермического) разреза, пересекающего квазибинарный разрез $A^{III}B^V-A^{III}B^V$

¹ М. Я. Дашевский // В сб.: Твердые растворы элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений / Под ред. С. С. Горелика. — М.: Металлургия, 1974. (Труды МИСиС. № 83).

Соблюдение этого правила накладывает определенные ограничения на расположение областей алмазоподобных твердых растворов в многокомпонентных системах. Так, в тройных системах типа $A_1^{III}-A_2^{III}-B^V$ или $A^{III}-B_1^V-B_2^V$ протяженность квазибинарных разрезов в направлении, перпендикулярном к направлению квазибинарного разреза, должна быть невелика (рис. 4.13). Однако в целом система $A_1^{III}B_1^V-A_2^{III}B_2^V$ не должна отождествляться только с вертикальной плоскостью, отвечающей квазибинарному разрезу в тройной системе (подробнее см. гл. 11).

В твердых растворах на основе алмазоподобных соединений типа $A^{III}B^V$ (близких к идеальным) выполняется **правило Вегарда**:

$$a = \sum_j X_j a_j, \quad (4.10)$$

где a — период решетки твердого раствора; X_j , a_j — концентрация и период решетки j -го соединения типа $A^{III}B^V$ соответственно.

Для них справедливо также следующее правило, описывающее величину кратчайшего межатомного расстояния $a_{\text{КМР}}$ (межатомные расстояния в направлении $\langle 111 \rangle$) и основанное на правиле Вегарда:

$$a_{\text{КМР}} = \sum_i X_{k_i} r_{\text{ков}_i} + \sum_j X_{a_j} r_{\text{ков}_j}, \quad (4.11)$$

где X_{k_i} — концентрация i -го катиона (элемент IIIВ подгруппы); X_{a_j} — концентрация j -го аниона (элемент VB подгруппы); $r_{\text{ков}_i}$, $r_{\text{ков}_j}$ — тетраэдрический ковалентный радиус i -го катиона и j -го аниона соответственно.

Следует отметить, что в основе сформулированного нами правила о величине кратчайшего межатомного расстояния лежит представление о неизменности ковалентных тетраэдрических радиусов в алмазоподобных фазах (точно так же правило Вегарда базируется на представлении о постоянстве атомных радиусов в соответствующих фазах).

Твердые растворы на основе соединений типа $A^{III}B^V$ являются упорядоченными фазами. Под процессом **упорядочения** кристаллической многокомпонентной фазы будем понимать разбиение кристаллической решетки на подрешетки, заполнение которых атомами

подчиняется своим закономерностям. В противоположность упорядоченному твердому раствору неупорядоченный кристаллический твердый раствор не разбивается на подрешетки: в нем заполнение атомами узлов решетки происходит хаотично, причем вероятность заполнения того или иного узла пропорциональна концентрации компонента в растворе.

Твердые растворы типа $A^{III}B^V-A^{III}B^V$ как бы изначально полностью или частично упорядочены. Химические связи в этих растворах приводят к тому, что они принципиально разбиваются на две подрешетки: компонентов A^{III} (подрешетка катионов) и компонентов B^V (подрешетка анионов). В определенной степени параметром разупорядочения может быть концентрация антиструктурных дефектов в той или иной подрешетке.

Упорядочению в твердых растворах на основе соединений $A^{III}B^V$, таких как $A_1^{III}B_1^V-A_2^{III}B_2^V$ (например, GaAs—InAs), $A_1^{III}B_1^V-A_2^{III}B_2^V$ (в частности, GaAs—GaSb), $A_1^{III}B_1^V-A_2^{III}B_2^V$ (например, GaAs—InSb), по-видимому, способствует ионная составляющая химической связи: чем больше доля ионной составляющей, тем выше степень упорядочения, а следовательно, тем меньше концентрация антиструктурных дефектов в соответ-

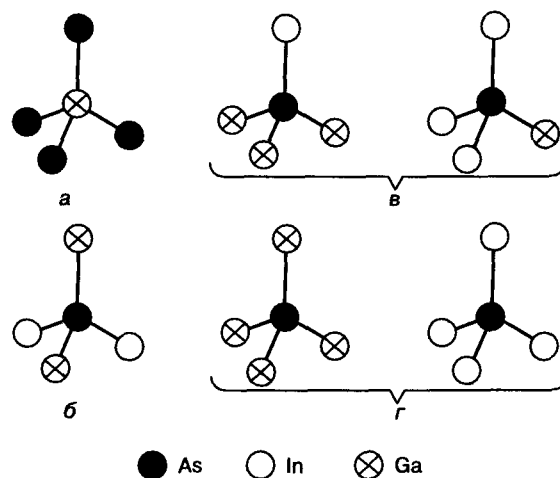


Рис. 4.14. Строение в твердом растворе состава $\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.5}$ (квазидвойная система GaAs—InAs) первых координационных сфер Ga (а) и As (б) в случае, когда катионная подрешетка полностью неупорядочена (а, б) и строение в твердом растворе того же состава первой координационной сфер As (в, г) в случае, когда катионная подрешетка упорядочена частично (в) или полностью (г)

ствующих твердых растворах. Важно отметить, что упорядочение в твердых растворах на основе соединений $A^{III}B^V$ может обуславливать и упорядочение в подрешетках катиона и аниона, образованных соответственно двумя катионами или двумя анионами, причем степень упорядочения в них может быть разной. А само упорядочение может приводить к разбиванию подрешеток на «новые» подрешетки.

Процессы упорядочения в твердых растворах на основе соединений и влияние их на свойства изучены пока недостаточно и требуют дальнейших исследований. На рис. 4.14 приведены схемы размещения атомов в первой координационной сфере твердых растворов состава 50 % GaAs + 50 % InAs ($Ga_{0,25}In_{0,25}As_{0,5}$) в условиях полностью неупорядоченного и полностью упорядоченного раствора.

Свойства твердых растворов изменяются с изменением состава раствора, однако не обязательно аддитивно. Рассмотрим изменение E_g

в зависимости от состава твердых растворов систем InSb—GaSb, GaSb—AlSb и GaAs—AlAs (рис. 4.15).

В системе GaSb—InSb образуется непрерывный ряд твердых растворов. Период решетки в сплавах твердых растворов меняется линейно (правило Вегарда); при 300 К ширина запрещенной зоны изменяется монотонно с изменением состава (рис. 4.16, а). Так же плавно изменяется и подвижность электронов, уменьшаясь от InSb к GaSb.

В системе GaAs—AlAs зависимость ширины запрещенной зоны от состава не монотонна: на кривой $E_g = f(x)$ имеется точка перегиба вблизи состава 40 % (мол.) AlAs (рис. 4.16, в). Это связано с тем, что минимум зоны проводимости в GaAs лежит в точке Γ [$k = (000)$], а в AlAs — в точке X [$k = 2\pi/a$ (200)] (см. рис. 4.7 и 4.8). При изменении состава твердых растворов от AlAs к GaAs величина E_g сначала определяется энергетическим зазором между максимумом валентной зоны (в точке Γ)

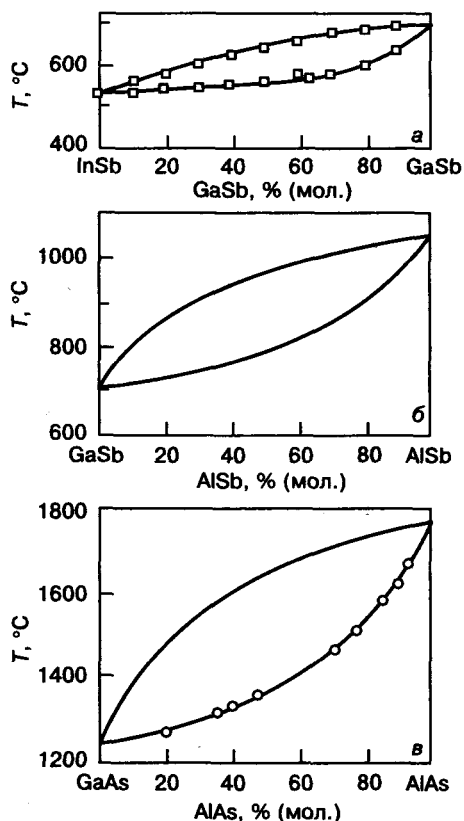


Рис. 4.15. Фазовые диаграммы некоторых квазидвойных систем: а — InSb—GaSb; б — GaSb—AlSb; в — GaAs—AlAs

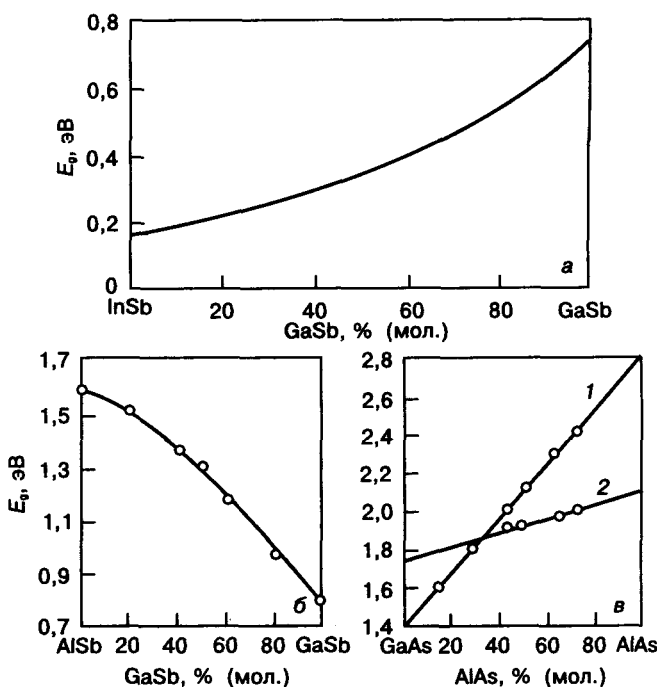


Рис. 4.16. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора в некоторых квазидвойных системах: а — InSb—GaSb (300 К); б — AlSb—GaSb (300 К); в — GaAs—AlAs: 1 — прямой переход, см. точку Γ на рис. 4.7 и 4.8; 2 — не прямой переход, см. точку X на рис. 4.8

и минимумом зоны проводимости (в точке X), а при возрастании концентрации GaAs — зазором между максимумом валентной зоны (в точке Г) и минимумом зоны проводимости (в точке Г). Характер зависимости от состава положения минимумов зоны проводимости, расположенных в точках Г и X, различен. Точка перегиба на кривой зависимости E_g от состава твердого раствора отвечает равному зазору между минимумами зон проводимости, расположенных в точках Г и X, и потолком валентной зоны.

Нитриды элементов IIIB подгруппы.

Недавние исследования нитрида галлия и эпитаксиальных слоев твердых растворов квазибинарных систем GaN— $A^{III}N$ показали, что на основе GaN и твердых растворов $Ga_xA_{1-x}^{III}N$ могут быть созданы весьма эффективные оптоэлектронные приборы.

Нитриды элементов IIIB подгруппы кристаллизуются в решетку вюрцита (см. табл. 4.2) и обладают большими значениями ширины запрещенной зоны (см. табл. 4.4). В твердых растворах $Ga_xA_{1-x}^{III}N$ размещение атомов Al или In происходит в катионной подрешетке (в подрешетке Ga). Регулирование состава твердого раствора $Ga_xA_{1-x}^{III}N$ по катиону позволяет получить твердые растворы с большим набором значений E_g . На основе этих растворов могут быть созданы светодиоды с широкой гаммой цветов свечения. Промышленностью освоено получение светодиодов фиолетового, голубого и зеленого цвета свечения с высоким квантовым выходом (до 10 %), высокой мощностью и яркостью и продолжительным сроком службы. Причем спектры излучения получаются вдвое более узкими, чем для светодиодов на основе чистого GaN. Такой набор свойств объясняется рядом параметров. Одним из основных является большая доля ионной составляющей в химической связи.

Заканчивая рассмотрение свойств соединений типа $A^{III}B^V$ и твердых растворов на их основе, следует отметить, что эти соединения, например антимонид индия, фосфид галлия, арсенид индия, фосфид индия, антимонид галлия, а также твердые растворы системы GaAs—AlAs (см. рис. 4.15, в и 4.16, в), нитрид галлия и его растворы с $A^{III}N$, наряду

с арсенидом галлия находят все более широкое применение преимущественно в приборах оптоэлектроники (фотодиоды, лазеры, светодиоды). Изменение в широких пределах E_g в соединениях $A^{III}B^V$ и твердых растворах на их основе позволяет создавать фотоприемники излучения в значительном интервале длин волн. Реализация прямых оптических переходов во многих из рассматриваемых материалов обуславливает использование их для создания источников когерентного излучения (лазеров). В настоящее время уже формируется специальная область полупроводникового материаловедения — материаловедение лазерных материалов (лазерное материаловедение). Развитие получили работы по созданию приборов на основе гетероструктур соединений типа $A^{III}B^V$, впервые предложенные Ж. И. Алферовым.

§ 3. Соединения типа $A^{II}B^{VI}$ и твердые растворы на их основе

В табл. 4.8 приведены структуры, в которые кристаллизуются соединения типа $A^{II}B^{VI}$, образованные рядом элементов IIA, IIB и VIB подгрупп Периодической системы. Анализ данных табл. 4.8 и сопоставление их с данными табл. 4.2 показывают, что в общем случае доля ионной составляющей связи в соединениях типа $A^{II}B^{VI}$ больше, чем в соединениях типа $A^{III}B^V$. Так, из 18 алмазоподобных соединений типа $A^{II}B^{VI}$ в структуру вюрцита кристаллизуются 7, в то время как из 17 алмазоподобных соединений типа $A^{III}B^V$ — 3. Ряд соединений типа $A^{II}B^{VI}$ кристаллизуется в структуру типа NaCl.

Таблица 4.8. Структура соединений типа $A^{II}B^{VI}$

Элементы II группы и их номера		Элементы VIB подгруппы и их номера				
IIA	IIB	8 O	16 S	34 Se	52 Te	84 Po
4 Be	—	B	Cф	Cф	Cф	Cф
12 Mg	—	NaCl	NaCl	NaCl	B	—
—	30 Zn	B	B, Cф	B, Cф	Cф	Cф
—	48 Cd	NaCl	Cф, B	Cф, B	Cф	Cф
—	80 Hg	HgO	Cф	Cф	Cф	—

Примечание. В — структура вюрцита; Cф — сфалерита.

Класс алмазоподобных соединений типа $A^{II}B^{VI}$ целесообразно разделить на подклассы по элементу-катиону, так как в образовании этих соединений участвуют металлы, расположенные как в IIA, так и в IIB подгруппах. Из табл. 4.8 следует, что с увеличением среднего атомного номера соединения в подклассе все реже встречаются решетки, характерные для ионных соединений, т. е. доля ионной составляющей уменьшается.

Схема образования смешанных ковалентно-ионно-металлических связей в соединениях типа $A^{II}B^{VI}$ и схемы оценки эффективных зарядов ионов аналогичны соответствующим схемам для соединений типа $A^{III}B^V$. Соединения типа $A^{II}B^{VI}$ можно следующим образом расположить в ряд по возрастанию ионной составляющей связи: ZnPo, CdPo, HgTe, ZnTe, CdTe, ZnSe, CdSe, CdS, ZnS.

Зонная структура соединений типа $A^{II}B^{VI}$ изучена менее детально, чем соединений типа $A^{III}B^V$. Как и в случае соединений типа $A^{III}B^V$, зона проводимости и валентная зона состоят из нескольких подзон (рис. 4.17).

В табл. 4.9 представлены физические и физико-химические свойства соединений типа $A^{II}B^{VI}$. Эта таблица построена по подклассам катионов (изокатионные ряды) в отличие от табл. 4.4, построенной для соединений типа $A^{III}B^V$ по подклассам анионов (изоанионные ряды). Анализ данных табл. 4.9 показывает, что в пределах подкласса ряд свойств (период решетки, ширина запрещенной зоны, температура плавления) коррелирует со средним атомным номером соединения. Корреляция между подвижностью носителей и средним атомным номером соединения менее четкая. В известной мере это связано с тем, что μ_n и μ_p

Таблица 4.9. Свойства соединений типа $A^{II}B^{VI}$

Соединение	Z_{cp}	Элементарный аналог	Двойной аналог ($A^{III}B^V$)	Период решетки, нм	$T_{пл}$, К	E_g при 300 К, эВ	m^* вблизи минимума зоны проводимости	μ_n при 300 К, $см^2/(В \cdot с)$	μ_p при 300 К, $см^2/(В \cdot с)$
BeO	6	C	BN	$a = 0,26979$, $c = 0,43772$	—	—	—	—	—
BeS	10	Si + C	AlN, BP	$a = 0,48624$	—	—	—	—	—
BeSe	19	Ge + C	GaN, BAs	$a = 0,513$	—	—	—	—	—
BeTe	28	α -Sn + C	InN, BSb	$a = 0,562$	—	—	—	—	—
BePo	44	C + Pb	InSb + InN, InSb + BSb	$a = 0,5838$	—	—	—	—	—
MgTe	32	Ge	InP, GaAs, AlSb	$a = 0,454$, $c = 0,739$	—	2,8	—	—	—
ZnO	19	Ge + C	GaN, BAl	$a = 0,32495$, $c = 0,52059$	2248	3,2	0,27	1000	—
ZnS*	23	Ge + Si	GaP	0,54060	2100**	3,7	0,27	140	—
ZnSe*	32	Ge	InP, GaAs, AlSb	0,5667	1793	2,8	0,17	260	15
ZnTe	41	Ge + α -Sn	InAs, GaSb	0,6426	1563	2,2	—	—	110
ZnPo	57	Ge + Pb	—	0,6309	—	—	—	—	—
CdO	28	α -Sn + C	InN, BSb	0,46949	1099	2,3	—	500—600	—
CdS	32	Ge	InP, GaAs, AlSb	0,5835	1748	2,4	0,1—0,3	120	—
CdSe*	41	Ge + α -Sn	InAs, GaSb	0,5832	1512	1,8	0,10	580	50
CdTe	50	α -Sn	InSb	0,6478	1365	1,5	0,11	1050	80
CdPo	66	Sn + Pb	InBi	0,6665	—	—	—	—	—
HgS	48	Si + Pb	—	0,5854	1098 ($P \approx 12$ кПа)	2,0	—	38	—
HgSe	57	Ge + Pb	—	0,6080	1072	0,07	0,04	18500	—
HgTe	66	α -Sn + Pb	InBi	0,6460	943	-0,2	0,02	1000000 (4,2 К)	—

* Параметры соединений даны для структуры сфалерита. ** При давлении $\sim 10,5$ атм.

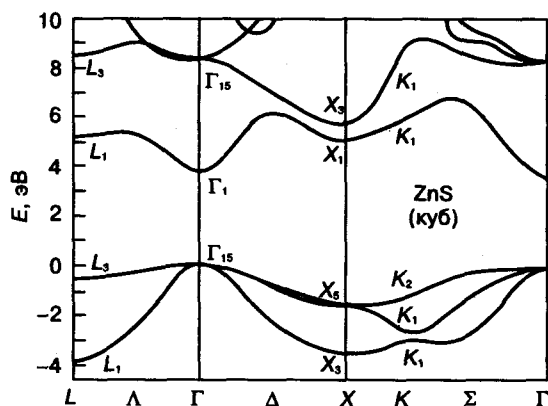


Рис. 4.17. Зонная структура ZnS, кристаллизующегося в структуру сфалерита

были определены на недостаточно совершенных и однородных образцах.

Ниже приведены данные¹ об эффективных зарядах ионов e^* в соединениях типа $A^{II}B^{VI}$.

BeO	0,62
ZnS	0,53
ZnSe	0,34
ZnTe	0,27
CdS	0,40
CdSe	0,41
CdTe	0,34

Сравнение этих данных с данными для соединений $A^{III}B^V$ (см. табл. 4.3) показывает, что при равенстве средних атомных номеров соединений значение эффективного заряда ионов больше для соединений типа $A^{II}B^{VI}$. Это дополнительно свидетельствует о том, что в соединениях $A^{II}B^{VI}$ доля ионной составляющей в химических связях выше, чем в соединениях $A^{III}B^V$.

Диаграммы фазового равновесия систем $A^{II}B^{VI}$ интенсивно изучаются. Ряд соединений типа $A^{II}B^{VI}$ (например, ZnTe, CdTe, HgTe, CdSe) плавятся конгруэнтно, а некоторые дру-

гие соединения, не достигая температуры плавления, возгоняются.

На основе соединений типа $A^{II}B^{VI}$ в системах $A^{II}-B^{VI}$ образуются области твердых растворов (области гомогенности), протяженность которых может быть значительно больше, чем у соединений $A^{III}B^V$. Так, в системе Cd—Se область гомогенности соединения CdSe (электронный аналог GaSb) имеет протяженность от 43,850 до 50,002 % (ат.) Cd. Протяженность области гомогенности зависит от температуры, однако в ряде случаев некоторые соединения типа $A^{II}B^{VI}$ с большой областью гомогенности можно рассматривать как фазы переменного состава. Некоторые авторы (Ф. Крегер, Б. Ф. Ормонт) предложили записывать кристаллохимические формулы фаз переменного состава так, чтобы они отражали не только состав фазы, но и природу твердого раствора, образующегося на основе этой фазы. Например, для соединения типа $A^{II}B^{VI}$, на основе которого образуется твердый раствор вычитания, формулу в общем виде можно записать так: $A_{1-x}^{II} []_x B_{1-y}^{VI}$, где $[]_x$ и $[]_y$ — стехиометрические концентрации вакансий в под решетках катиона и аниона.

Особенностью твердых растворов на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ являются низкие энергии ионизации стехиометрических вакансий и межузельных атомов, и, следовательно, эти структурные дефекты электрически активны в широком интервале температур.

Таблица 4.10. Поведение точечных дефектов в соединениях типа $A^{II}B^{VI}$

Соединение	Характеристика соединения	Вакансии		Межузельные атомы (Cd_i)
		по Cd	по B^{VI}	
CdS	—	Акцептор, $\Delta E_{a1} = 0,5$ эВ, $\Delta E_{a2} = 2,0$ эВ	Донор, $\Delta E_d = 0,5$ эВ	—
CdSe	Односторонняя фаза	Акцептор, $\Delta E_{a1} = 0,6$ эВ, $\Delta E_{a2} = 1,5$ эВ	Донор	—
CdTe	Узкая область твердых растворов от 49,999 до 50,00015 % (ат.) Te	Акцептор, $\Delta E_{a1} = 0,05$ эВ	Донор	Донор, $\Delta E_d = 0,01$ эВ

Примечание. ΔE_a , ΔE_d — энергии ионизации акцепторного и донорного уровней соответственно.

¹ Шур М. Современные приборы на основе арсенида галлия. — М.: Мир, 1991.

В табл. 4.10 представлены сведения о свойствах точечных дефектов в соединениях изокатионного ряда соединений CdB^{VI} . Эти данные следует рассматривать как ориентировочные.

Составом твердых растворов на основе соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ можно управлять, задавая условия их получения или обработки. Так, соединение CdTe подвергают термодиффузионной обработке в парах кадмия или теллура (или в растворах $\text{CdTe} + \text{Cd}$ или $\text{CdTe} + \text{Te}$), при которой вводят вакансии теллура и межузельные атомы кадмия (донорные центры) или вакансии кадмия (акцепторные центры).

Смысл термодиффузионной обработки поясняет рис. 4.18. Линия $abcd$ проведена при температуре T_1 . Составом твердых растворов, находящихся в равновесии с жидкими, отвечают точки b и c (на концах соответствующих конод). Пусть состав исходной фазы, подвергаемой термодиффузионной обработке, соответствует точке X . Если необходимо повысить концентрацию донорных центров в фазе, то

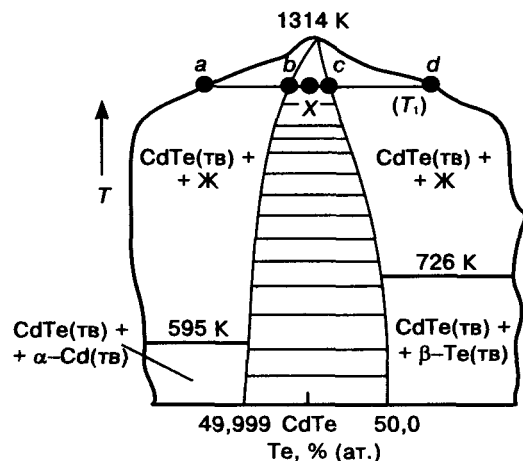


Рис. 4.18. Фазовая диаграмма системы $\text{Cd}-\text{Te}$ (вблизи соединения CdTe) в координатах $T-X$. Заштрихована область твердых растворов на основе соединения CdTe

Таблица 4.11. Взаимодействие CdTe с соединениями типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$

Система	Δa , нм	$\Delta a/a_{\text{CdTe}}$	$\Delta \epsilon^*$	Характер взаимодействия
$\text{CdTe}-\text{HgTe}$	0,0020	0,3	—	Непрерывный ряд твердых растворов
$\text{CdTe}-\text{ZnTe}$	0,0381	5,9	0,07	То же
$\text{CdTe}-\text{CdSe}$	0,0398	6,2	0,07	Ограниченные твердые растворы на основе компонентов
$\text{CdTe}-\text{CdS}$	0,0652	10	0,07	Незначительная растворимость на основе CdTe и CdS

ее помещают в жидкий раствор, пересыщенный кадмием. В результате обменных процессов кристалл и жидкий раствор через некоторое время достигают равновесных составов (b и a соответственно). Если необходимо повысить концентрацию акцепторных центров, кристалл подвергают термодиффузионной обработке в жидком растворе, пересыщенном теллуrom.

Тройные и четверные фазовые диаграммы на основе компонентов, входящих в соединение $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, изучены недостаточно. Взаимодействие между соединениями типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ во многом подчиняется тем же закономерностям, что и взаимодействие соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. В частности, соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ образуют друг с другом квазибинарные системы, при этом между некоторыми соединениями типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ возникает непрерывный ряд твердых растворов. В табл. 4.11 приведены сведения о взаимодействии CdTe с рядом соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ в квазибинарных системах $\text{CdTe}-\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Протяженность области твердых растворов определяется как геометрическим $(\Delta a/a_{\text{CdTe}})$ фактором, так и величиной $\Delta \epsilon^*$.

В твердых растворах ряда систем $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}-\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, образованных на основе фаз со структурой сфалерита и вюрцита, наблюдается переход от структуры сфалерита к структуре вюрцита: в таких системах возникают области равновесия двух фаз — со структурами сфалерита и вюрцита. В системе $\text{ZnS}-\text{CdS}$ протяженность двухфазной области составляет от 20 до 30 % (мол.) CdS ; в системе $\text{HgS}-\text{CdS}$ — от 43 до 60 % (мол.) HgS .

Физические и физико-химические свойства твердых растворов меняются с изменением состава, причем характер изменения может быть как линейным, так и нелинейным. Например, в квазибинарной системе $\text{CdTe}-\text{HgTe}$, в которой образу-

ется непрерывный ряд твердых растворов, ширина запрещенной зоны непрерывно уменьшается от 1,50 (E_{gCdTe} при 300 K) до 0,3 эВ (E_{gHgTe} при 300 K); при изменении периода решетки наблюда-

ется отклонение от правила аддитивности (правила Вегарда). Подвижность электронов также изменяется не аддитивно.

В течение последних 25 лет ведутся активные исследования твердых растворов системы CdTe—HgTe, поскольку они представляют интерес для создания фотоприемников инфракрасного света в широком диапазоне длин волн. Это связано с особым строением их зонной структуры (рис. 4.19 и 4.20), позволяющим получать материалы с шириной запрещенной зоны, близкой к нулю, а также с заданной шириной запрещенной зоны. Интерес к исследованию физических свойств совершенных монокристаллов этих твердых растворов настолько велик, что исследования по выращиванию монокристаллов проводятся не только в земных условиях, но и в условиях микрогравитации. Выращивание в условиях микрогравитации способствует получению монокристаллов с однородным распределением компонентов.

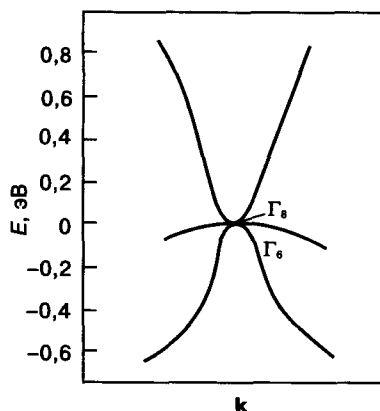


Рис. 4.19. Зонная структура соединения $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,16$)

На рис. 4.20 приведены строение квазибинарного разреза HgTe—CdTe и изменение E_g твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в зависимости от состава. Твердые растворы этой системы подчиняются правилу «4 электрона на атом» (с учетом комментария, приведенного на с. 121). Протяженность области твердых растворов в сторону от полите-

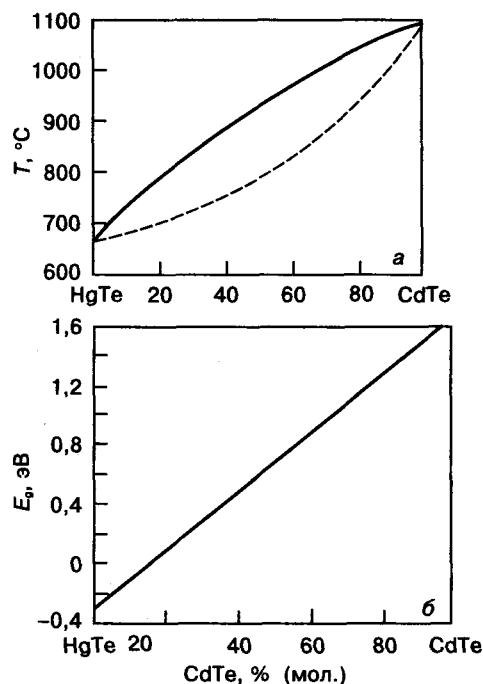


Рис. 4.20. Квазибинарный разрез HgTe—CdTe в системе Cd—Hg—Te (а) и зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов разреза HgTe—CdTe (б)

мического разреза HgTe—CdTe обусловлена парциальными давлениями (давлениями диссоциации) компонентов системы. Твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ могут содержать достаточно большой набор точечных дефектов, который зависит от температуры и давления. Так, на основе анализа, проведенного с помощью метода квазихимических реакций¹, предполагается, что для ряда составов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ существуют следующие преобладающие типы дефектов:

Интервал температур, $^\circ\text{C}$	300—350	390—400	420—510
Тип дефекта	Hg_i^+ ; V_{Hg}^-	Hg_i^{2+} ; $(\text{V}_{\text{Hg}}\text{V}_{\text{Te}})^0$	Hg_i^{2+} ; $[(\text{V}_{\text{Hg}})_2\text{V}_{\text{Te}}]^{2-}$

§ 4. Соединения типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Соединения этого класса изучены менее подробно, чем соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Ниже

¹ Томсон А. С., Баранова Н. В., Ванюков А. В. // В кн.: Соединения $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. / Под ред. П. И. Полухина. — М.: Металлургия, 1978. С. 88—92. (Науч. тр. МИСиС. № 106).

приведены структуры, в которые кристаллизуются соединения типа $A^I B^{VII}$, образованные элементами IB и VIIB подгрупп:

Элемент IB подгруппы	23 Cu	47 Ag
Элемент VIIB подгруппы:		
17 Cl.....	Сф, В	NaCl
35 Br.....	Сф, В	NaCl
53 I.....	Сф, В	Сф, В

Доля ионной составляющей связи в соединениях типа $A^I B^{VII}$ по сравнению с соединениями типа $A^{II} B^{VI}$ и $A^{III} B^V$ увеличивается, о чем свидетельствуют структуры, в которые кристаллизуются соединения этого класса. Схема образования связей в алмазоподобных соединениях типа $A^I B^{VII}$ такая же, как для соединений $A^{III} B^V$ и $A^{II} B^{VI}$.

Данные о физических и физико-химических свойствах алмазоподобных соединений $A^I B^{VII}$ (табл. 4.12) свидетельствуют о том, что и в случае соединений типа $A^I B^{VII}$ в изокатионном ряду существует корреляция между средним атомным номером соединения и его свойствами.

§ 5. Общие замечания о соединениях типа $A^N B^{8-N}$ (где N изменяется от 1 до 4)

Рассмотрим соединения-аналоги в рядах соединений $A^{III} B^V$, $A^{II} B^{VI}$, $A^I B^{VII}$. В качестве аналогов возьмем изоэлектронные фазы (с одинаковым средним числом электронов, при-

ходящихся на атом, и, следовательно, с одинаковым средним порядковым номером). В пределах рядов, построенных из изоэлектронных фаз, отчетливо прослеживаются следующие тенденции: при переходах $A^{IV} \rightarrow A^{III} B^V \rightarrow A^{II} B^{VI} \rightarrow A^I B^{VII}$ увеличиваются ширина запрещенной зоны и период решетки. На рис. 4.21 показано изменение E_g в изоэлектронном ряду германия. В пределах соединений-аналогов, относящихся к одному классу, значение E_g растет от соединения, содержащего катион с наибольшим порядковым номером, к соединению, содержащему катион с наименьшим порядковым номером, т. е. с уменьшением металлической составляющей связи.

Отмеченные тенденции проявляются и в группах, построенных из фаз, образованных элементами одного ряда Периодической сис-

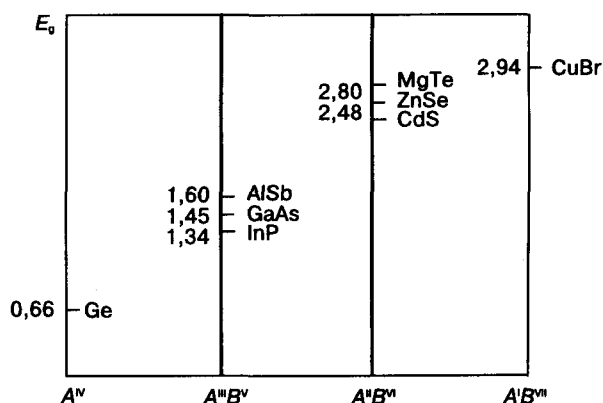


Рис. 4.21. Изменение ширины запрещенной зоны (300 К) в изоэлектронном ряду германия (средний атомный номер 32)

Таблица 4.12. Свойства соединений типа $A^I B^{VII}$

Соединение $A^I B^{VII}$	Z_{cp}	Элементарный аналог	Двойной аналог		Период решетки, нм	$T_{пл}$, К	E_g при 300 К, эВ	μ_n при 300 К, $см^2/(В \cdot с)$
			$A^{III} B^V$	$A^{II} B^{VI}$				
CuCl	23	Ge + Si	GaP	ZnS	0,5416 (Сф), $a = 0,391$ (В) $c = 0,642$ (В)	695	—	—
CuBr	32	Ge	InP, GaAs, AlSb	MgTe, ZnSe, CdS	0,6990 (Сф), $a = 0,406$ (В) $c = 0,66$ (В)	777	2,94	—
CuI	41	Ge + α -Sn	InAs, GaSb	ZnTe, CdSe	0,6052 (Сф), $a = 0,431$ (В) $c = 0,707$ (В)	878	—	—
AgI	50	α -Sn	InSb	CdTe	0,6502 (Сф), $a = 0,459$ (В) $c = 0,751$ (В)	625	2,80	30

темы. Например, в изоэлектронном ряду германия имеется группа (подряд): Ge (A^{IV}), GaAs ($A^{III}B^V$), ZnSe ($A^{II}B^{VI}$), CuBr (A^IB^{VII}). Рассматривая свойства такой группы (подряда), можно отметить следующее.

1. Ширина запрещенной зоны растет от Ge к CuBr.

2. Температура плавления растет в направлении Ge $\rightarrow$ GaAs $\rightarrow$ ZnSe и затем резко падает у CuBr.

3. Подвижность электронов растет от Ge к GaAs и резко падает от ZnSe к CuBr.

Подобные закономерности характерны для изоэлектронных подрядов рассмотренных классов соединений. Необходимо отметить, что наименьшие различия в физических и физико-химических свойствах наблюдаются не для элементов и соединений одного изоэлектронного ряда, а для элементов и соединений, выделенных в группы, у которых средний атомный номер повышается в направлении $A^{IV} \rightarrow A^{III}B^V \rightarrow A^{II}B^{VI}$, например Si $\rightarrow$ GaAs $\rightarrow$ CdTe. Однако строение энергетических зон у выделенных веществ и соединений существенно различно, несмотря на то, что они кристаллизуются в одинаковые структуры (алмаз и сфалерит) и имеют одинаковые обратные решетки.

Соединения классов $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, A^IB^{VII} образуют как изовалентные (атомы растворителя и растворенного вещества обладают одинаковой валентностью, например $A^{II}B^{VI} - A^{II}B^{VI}$), так и гетеровалентные (в частности, в системах $A^{IV} - A^{III} - B^V$ и $A^{II} - A^{III} - B^V - B^{VI}$) твердые растворы (рис. 4.22). Области твердых растворов, как правило, располагаются

по обе стороны политермических разрезов $A^{IV} - A^{III}B^V$ или $A^{III}B^V - A^{II}B^{VI}$, но степень их протяженности по обе стороны от указанных разрезов невелика (соблюдается правило «4 электрона на атом»).

Существующие корреляции между такими физическими свойствами, как ширина запрещенной зоны (E_g), подвижность основных носителей (μ_n и μ_p) и период решетки алмазоподобных фаз, позволяют с помощью уравнений (4.11) и (4.10) отыскивать и синтезировать алмазоподобные гомо- и гетеровалентные структуры с заданными свойствами.

Сведения о характере взаимодействия элементов IVB подгруппы приведены ниже:

Система	Характер взаимодействия
Si—C	Образуется соединение SiC. Незначительная взаимная растворимость Si и C, а также незначительная растворимость C в SiC
Si—Ge	Непрерывный ряд твердых растворов
Si—Sn	Незначительная взаимная растворимость Si и Sn
Ge—C	»
Ge—Sn	»
Sn—C	Неизвестен

В возникающих при этом взаимодействиях фазах (соединениях или твердых растворах) формируются ковалентные или ковалентно-металлические связи с небольшой долей ионной составляющей, обусловленной разной электроотрицательностью элементов. Образованию твердых растворов большой протяженности в системах Si—C, Ge—Sn и Si—Sn препятствует существенное различие в ковалентных радиусах элементов, входящих в систему.

Рассмотрим свойства карбида кремния и твердых растворов системы Ge—Si.

Карбид кремния. Т—Х-диаграммы системы Si—C представлены на рис. 10.12, б и в. При $P \approx 40$ кПа и $T \approx 3000$ К SiC переходит (инконгруэнтно) в твердый углерод и пар; повышение давления до 30 МПа приводит к тому, что SiC при $T \approx 3300$ К переходит (инконгруэнтно) в твердый углерод и жидкость. При $T \approx 2300$ К SiC претерпевает полиморфное превращение β -SiC (кубическая модифи-

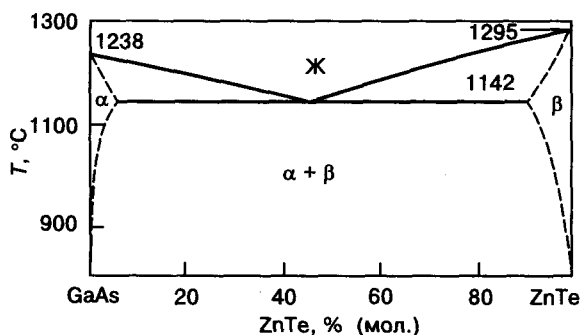


Рис. 4.22. Фазовая диаграмма квазидвойной системы GaAs—ZnTe ($A^{III}B^V - A^{II}B^{VI}$)

кация) в α -SiC (гексагональная модификация). Причем β -SiC кристаллизуется в структуру сфалерита, и, следовательно, все особенности, этой структуры (полярность ряда семейств кристаллографических направлений и плоскостей и др.) присущи β -SiC. Модификация α -SiC кристаллизуется в структуру вюрцита. Соединение SiC образует ряд **политипов**. Политипы α -SiC различаются толщиной слоя, состоящего из плоскостей {0001}, повторением которого вдоль оси $\langle 0001 \rangle$ можно воспроизвести кристаллическую решетку политипа. Плоскостей {0001} в слое может быть две (α -SiC $\cdot 2H$, структура вюрцита) и более.

Политипы характеризуются символом, состоящим из цифры и буквы — C, H, R. Цифра означает минимальное число слоев, чередование которых образует структуру данного политипа. Буква указывает тип (симметрию) ячейки: C — кубическая, H — гексагональная, R — ромбоэдрическая. Число обнаруженных политипов в карбиде кремния составляет примерно 150. Однако среди этого многообразия политипов основными являются следующие: α -SiC $\cdot 4H$; α -SiC $\cdot 6H$; α -SiC $\cdot 15R$.

Само явление образования соединений большого числа политипов получило название **политипизм** (или **политипия**). Политипизм представляет собой своеобразную форму метастабильного полиморфизма. Оба явления связаны с изменением атомного строения. Различие заключается в том, что в разных политипных модификациях сохраняется плотноупакованность плоскостей {0001} и изменяется лишь последовательность их укладки, тогда как в разных полиморфных модификациях, особенно с разной компактностью решеток, структурные различия носят более глубокий и разнообразный характер.

Полиморфное превращение — это фазовый переход I рода; в результате этого превращения образуется фаза с иной кристаллической структурой. Это превращение может происходить как в чистых элементарных веще-

ствах и соединениях, так и в твердых растворах. Для решения вопроса о том, является ли политипное превращение фазовым переходом I рода, требуются дальнейшие исследования.

Между собой политипы существенно, хотя и менее резко, чем полиморфные модификации, различаются физическими свойствами: шириной запрещенной зоны, характером зонных переходов, подвижностью носителей заряда. Число полиморфных модификаций у данного вещества, как правило, не превышает двух-трех (у SiO_2 их 4), а количество политипов достигает многих десятков. Так, у ZnS их ~250 (рис. 4.23), а у SiC — приблизительно 150 и т. д.

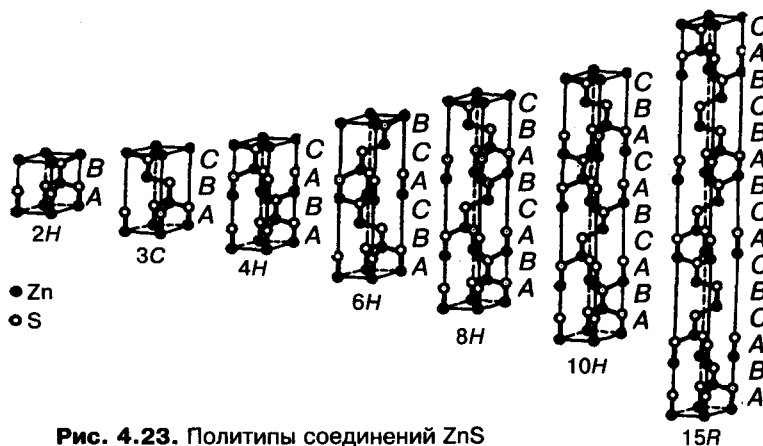


Рис. 4.23. Политипы соединений ZnS

Таким образом, если можно будет управлять явлением политипизма и получать необходимый политип или, что перспективно, многослойные композиции с заданным чередованием нужных политипов (своеобразная сверхрешетка), это резко расширит круг полупроводниковых материалов для оптоэлектроники и других отраслей полупроводниковой электроники. Это особенно важно, если учесть, что круг материалов, у которых установлено явление политипизма, в последнее время постоянно расширяется. Кроме соединений SiC и ZnS, политипия обнаружена у многих соединений $A^{III}B^V$ (GaAs, GaP), $A^{II}B^{VI}$. Вообще она должна, видимо, наблюдаться у материалов с алмазной и гексагональной решетками, обладающих низкой энергией дефектов упаковки.

Соединение SiC — это, вероятно, одно-сторонняя фаза с избытком кремния и вакансиями в подрешетке углерода (раствор вычитания). Последнее определяет одну из причин его радиационной стойкости.

Отношение атомной концентрации кремния к атомной концентрации углерода составляет в политипной модификации 3C — 1,046, 8H — 1,029, 6H — 1,022, 4H — 1,001, 15R — 1,012 и т. д. Как видно из этих данных, концентрация собственных вакансий в разных политипах SiC колеблется от 0,1 до 4,5 % (ат.). Эти собственные точечные дефекты являются электрически активными центрами, которые также ответственны за ряд физических свойств SiC (в том числе оптические).

Природа политипизма α -SiC активно изучается. Определяющую роль в формировании того или иного политипа, по-видимому, играют дефекты, в том числе дефекты упаковки, возникающие при образовании α -SiC.

Одна из основных причин появления политипов SiC (по данным В. Ф. Цветкова) — это термоупругие напряжения, возникающие по разным причинам в процессе выращивания и постростового охлаждения кристаллов или пленок SiC. Релаксация таких напряжений приводит к сдвиговым смещениям мартенситного типа (см. гл. 18), которые и обуславливают изменения в порядке чередования плотноупакованных слоев.

Выращивание SiC из газовой фазы методом сублимации — наиболее развитый технологический процесс. Важную роль играет состав газовой фазы (соотношение в ней концентрации атомов кремния и углерода), который определяется рядом факторов, в частности температурой и размером частиц, сублимация которых обеспечивает состав твердой фазы.

Для кристаллов α -SiC (всех политипов) также характерна полярность ряда кристаллографических плоскостей и направлений. Например, два семейства образуют плоскости {0001} и {000 $\bar{1}$ } (см. рис. 4.3). Плоскости этих семейств существенно различаются по физическим и физико-химическим свойствам, и связано это с тем, что на внешнюю поверхность плоскостей одного семейства выходят

атомы Si ($A \{0001\}$), а на внешнюю поверхность другого — атомы C ($B \{000\bar{1}\}$). Классификация этих семейств на $A \{0001\}$ и $B \{000\bar{1}\}$ проведена по аналогии с соединениями $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, в последних к семейству $A \{111\}$ отнесены плоскости, на внешнюю поверхность которых выходят атомы элемента IIIB подгруппы (элемент с меньшей электроотрицательностью), а к семейству $B \{1\bar{1}\bar{1}\}$ — плоскости, на внешнюю поверхность которых выходят атомы элемента VB подгруппы (элемент с большей электроотрицательностью). В случае SiC элементом с меньшей электроотрицательностью является Si, и поэтому плоскостями $A \{0001\}$ названы плоскости, где внешняя поверхность определяется атомами Si. (По Л. Полингу электроотрицательность у Si — 1,8, а у C — 2,5; см. гл. 2). Плоскости $A \{0001\}$ и $B \{000\bar{1}\}$ обладают неодинаковой поверхностной структурой, и они с различной скоростью окисляются и с различной скоростью растворяются в тех или иных травителях.

Зонная структура α - и β -SiC в основном подобна зонной структуре алмаза: максимум валентной зоны в обеих модификациях SiC находится в центре зоны Бриллюэна в точке $k = (000)$, минимум зоны проводимости — вблизи точки $k = 2\pi/a(100)$.

Поэтому для SiC характерны не прямые межзонные переходы. Существуют различия в деталях зонных структур α - и β -SiC, а также, по-видимому, и в зонной структуре политипов α -SiC. Ниже приведены сведения о физических и физико-химических свойствах SiC при 300 K:

Модификация SiC	β -SiC	α -SiC · 6H
Период решетки, нм	0,43598	$a = 0,30865$, $c = 1,51173$
E_g , эВ	2,379	~3,1 (110 K)
m_e^* :		
у дна зоны проводимости	—	0,6
у потолка валентной зоны	—	3,5
μ_n , см ² /(В · с)	980 (300 K)	1800 (40 K)
μ_p , см ² /(В · с)	—	50

Соединение SiC — один из перспективных широкозонных полупроводниковых материалов. Он химически и радиационно сто-

ек. Полупроводниковые приборы на его основе обладают стабильными временными характеристиками, высокими рабочими температурами, применяются в силовой электронике, СВЧ- и оптоэлектронике, в ядерной и космической технике. На основе карбида кремния созданы выпрямители (в том числе силовые), фотодиоды, люминесцентные приборы (светодиоды) и различные датчики.

Твердые растворы системы Ge—Si. Между германием и кремнием образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения (см. рис. 9.3). Кремний и германий являются изовалентными элементами и не создают примесных уровней в запрещенной зоне твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Степень упорядочения этих твердых растворов зависит от концентрации компонентов. Некоторые свойства твердых растворов этой системы (период решетки, плотность) монотонно уменьшаются с ростом содержания кремния с некоторым отклонением от линейности. Так, отклонение хода периода решетки от линейного (от правила Вегарда) может быть описано с помощью уравнения $\Delta = a_{\text{Ge-Si}} - [a_{\text{Si}} + (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})C_{\text{Ge}}]$, где Δ — отклонение от правила Вегарда; $a_{\text{Ge-Si}}$, a_{Si} , a_{Ge} — периоды решеток твердого раствора Ge—Si, кремния и германия; C_{Ge} — атомная доля германия.

Анализ показал, что величина Δ никогда не равна нулю. Значения плотности также отклоняются от аддитивной прямой и наибольшее отклонение Δ и плотности приходится на составы, отвечающие примерно составу $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$. Это обстоятельство вызывает необходимость детально исследовать природу твердых растворов, в том числе строение точечных дефектов и их концентрационную и температурную зависимости.

Зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов от состава нелинейна. На концентрационной кривой имеется точка перегиба (рис. 4.24): ширина запрещенной зоны в германии определяется энергетическим зазором между максимумом валентной зоны в точке $\mathbf{k} = (000)$ и минимумом зоны проводимости вблизи точки $\mathbf{k} = 2\pi/a(100)$ (точки Γ и X на рис. 3.27, б), а в кремнии — энергетическим зазором между максимумом валент-

ной зоны в точке $\mathbf{k} = (000)$ и минимумом зоны проводимости вблизи точки $\mathbf{k} = \pi/a(111)$ (точки Γ и L на рис. 3.27, а). С ростом содержания кремния в сплаве меняется положение экстремальных точек зоны проводимости. При небольших концентрациях кремния значение E_g определяется энергетическим зазором между максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости, расположенными вблизи точки X . В точке перегиба, соответствующей ~90 % (ат.) Ge (см. рис. 4.24), минимумы зоны проводимости вблизи точек X и L находятся на одинаковом расстоянии от максимума валентной зоны; при дальнейшем увеличении концентрации кремния в сплавах значение E_g определяется минимумом зоны проводимости, расположенным вблизи точки L .

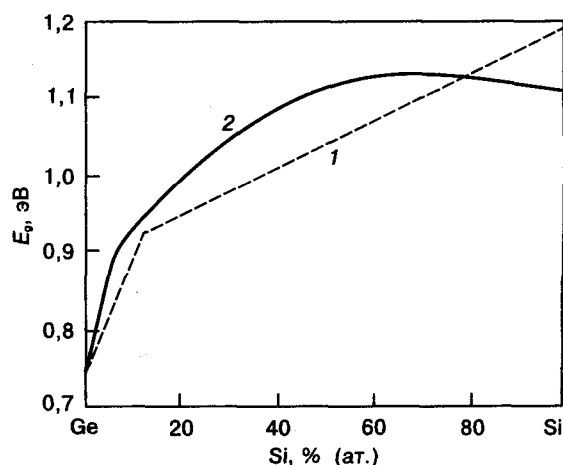


Рис. 4.24. Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны при 300 К в сплавах системы Ge—Si, полученные оптическим методом (1) и по удельной электропроводности (2)

В твердых растворах системы Ge—Si изменение E_g по характеру аналогично изменению этой величины в некоторых системах $A^{\text{III}}B^{\text{V}}—A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (см. с. 123). Подвижность электронов при возрастании в твердых растворах содержания кремния сначала уменьшается, а затем увеличивается.

Кремний и германий используют в качестве легирующих добавок друг к другу. Они влияют на свойства, однако сами не создают (благодаря изовалентности) в запрещенной

зоне растворителя примесных уровней¹. В частности, легирование германием в значительных концентрациях (10^{19} — $5 \cdot 10^{20}$ ат./см³) монокристаллов кремния заметным образом воздействует на ряд их свойств. Это связано, по-видимому, с влиянием германия на энергию образования собственных точечных дефектов и состав ансамбля точечных дефектов в кремнии. В частности, в монокристаллах кремния, содержащих избыточный кислород и легированных германием, подавлен эффект образования термодоноров², что, возможно, связано с измененным составом ансамбля собственных точечных дефектов, а также влиянием германия на кинетику распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии.

В сплавах системы Ge—Si резко снижается удельная теплопроводность по сравнению с удельной теплопроводностью чистых компонентов, поэтому сплавы этой системы являются эффективными высокотемпературными термоэлектрическими материалами. На основе сплавов этой системы созданы также диоды, транзисторы и фотоприемники.

§ 6. Соединения типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ и $A^{IV}B^V$

Соединения типа $A_2^{III}B_3^{VI}$. Соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$ обладают рядом полиморфных форм, среди которых имеются дефектные алмазоподобные структуры — дефектные сфалерит и вюрцит. В дефектных фазах при тетраэдрическом размещении атомов в катионной подрешетке 1/3 узлов вакантны (стехиометрические вакансии). Концентрация стехиометрических вакансий в этих соединениях составляет $\sim 5 \cdot 10^{21}$ см⁻³, и обычно в катионной подрешетке они размещены не упорядоченно. Однако при определенных условиях (с помощью термообработки) можно упорядочить катионную подрешетку, при этом симметрия кристалла сохраняется, а размеры элементарной ячейки растут. Например, параметр решетки увеличивается в 3 раза, т. е. одна элементарная ячейка содержит 216 узлов, при этом 36 уз-

лов упорядоченно заняты вакансиями. Упорядоченные структуры можно получить, в частности, в соединениях In_2Te_3 , Ga_2Te_3 и Ga_2Se_3 на основе структуры дефектного сфалерита. Наличие стехиометрических вакансий приводит к специфическим свойствам соединений. Формулы алмазоподобных соединений этого класса могут быть записаны следующим образом: $A_2^{III}[]B_3^{VI}$ (например, $Ga_2[]Te_3$).

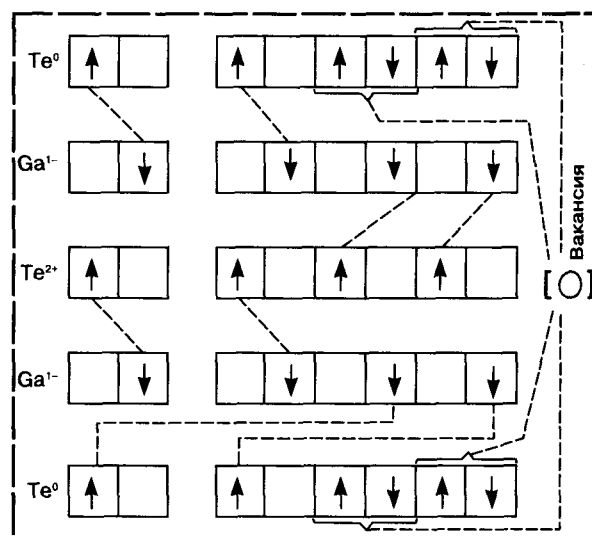


Рис. 4.25. Схема образования химических связей в соединениях типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ (на примере Ga_2Te_3)

Формальная схема образования химических связей за счет sp^3 -гибридизации валентных орбит в кристаллах этих соединений приведена на рис. 4.25. Предполагается, что стехиометрическая вакансия участвует в образовании связей: между вакансией и атомами аниона образуются электронные мостики. По-видимому, связи Te—Ga не идентичны связям Te—вакансия. На рис. 4.25 это иллюстрируется разным зарядом ионов теллура. Если стехиометрическую вакансию рассматривать как компонент соединения, то соединения этого класса подчиняются правилу «4 электрона на атом», иначе следует считать, что в соединениях этого класса в среднем на атом приходится 4,8 валентных электронов.

¹ Подробно свойства твердых растворов систем этой группы рассмотрены в работе: Кекуа М. Г., Хуцисви-ли Э. В. Твердые растворы полупроводниковой системы германий—кремний. — Тбилиси: Мецниереба, 1985. — С. 176.

² Дашевский М. Я., Лымарь С. Г., Докучаева А. А., Итальянцев А. Г., Антонова И. В. Влияние германия на поведение кислорода в кремнии // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 11. С. 1827—1830.

Фазовые диаграммы систем $A^{III}-B^{VI}$, в которых формируются соединения типа $A_2^{III}B_3^{VI}$, сложнее фазовых диаграмм систем $A^{III}-B^V$ и $A^{II}-B^{VI}$, в которых образуются алмазоподобные соединения типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ (см. рис. 4.9). В системах $A^{III}-B^{VI}$, как правило, образуются несколько конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся соединений. Соединения типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ плавятся конгруэнтно. Области твердых растворов на основе этих соединений исследованы не во всех системах $A^{III}-B^{VI}$, в исследованных же системах протяженность их относительно невелика. Протяженность областей гомогенности (в атомных процентах по B^{VI}) на основе соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ представлена ниже:

Al_2S_3	50—60
Ga_2S_3	59—60
In_2S_3	Не обнаружена
Al_2Se_3	Не исследована
Ga_2Se_3	59,24—65,00
In_2Se_3	59,99—60,112
Al_2Te_3	60—65
Ga_2Te_3	59,5—60,0
In_2Te_3	59,7—60,0

Обращает на себя внимание тот факт, что в подклассах $A_2^{III}B_3^{VI}$ (например, $A_2^{III}S_3$) протяженность области твердых растворов увеличивается с уменьшением среднего атомного номера соединения. Отмеченная корреля-

ция позволяет предположить, что в подклассе селенидов максимальная протяженность области твердых растворов реализуется на основе Al_2Se_3 .

В настоящее время исследуется характер распределения стехиометрических катионных вакансий в алмазоподобных соединениях типа $A_2^{III}B_3^{VI}$. В ряде соединений (Ge_2Te_3 , In_2Te_3 , Ga_2Se_3) наблюдалось упорядочение по вакансиям, а это может приводить к образованию сверхструктуры. В таких соединениях элементарная ячейка кратна трем элементарным ячейкам неупорядоченной фазы, при этом сохраняется симметрия, характерная для структур сфалерита и вюрцита (см. выше).

В табл. 4.13 приведены некоторые физические и физико-химические свойства дефектных алмазоподобных соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$.

Между собой соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$ образуют изовалентные твердые растворы, расположенные вдоль политермических разрезов $(A_2^{III}B_3^{VI})_1-(A_2^{III}B_3^{VI})_2$ систем типа $A_1^{III}-A_2^{III}-B^{VI}$. Особенностью этих соединений является то, что часть из них обладает устойчивым типом проводимости, который не изменяется при введении в кристалл атомов компонентов в концентрациях, превышающих стехиометрические.

Соединения типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ образуют гетеровалентные твердые растворы замещения с соединениями типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ значитель-

Таблица 4.13. Свойства соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ при 300 К

Соединение	Структура	$T_{пл}$, К*	Период решетки, нм	E_g при 300 К, эВ	Тип прово- димости	μ_n при 300 К, см ² /(В·с)	μ_p при 300 К, см ² /(В·с)
$\alpha-Al_2S_3$	Дефектный вюрцит, упорядоченная	1373	$a = 0,6423$, $c = 1,783$	4,1	n	—	—
$\beta-Ga_2S_3$	Дефектный вюрцит, неупорядоченная	1393	—	2,5—2,7	n	28	—
$\beta-In_2S_3$	Кубическая	1363	—	2,03	n	—	—
$\alpha-Al_2Se_3$	Дефектный вюрцит	1253	—	3,1	n	—	—
$\alpha-Ga_2Se_3$	Дефектный сфалерит	1293	0,5420	1,9 (оптич.)	p	—	10
$\alpha-In_2Se_3$	То же	1161	0,536	1,2	—	125	—
Al_2Te_3	Дефектный вюрцит	1173	0,575	3,8	n	—	—
$\alpha-Ga_2Te_3$	Дефектный сфалерит	1065	0,5887	1,22 (оптич.)	p	—	50
$\alpha-In_2Te_3$	Дефектный сфалерит, неупорядоченная	943	0,6146	1,05	n	10—45	—

* Температура плавления высокотемпературной модификации.

ной протяженности. Соединения этого класса являются перспективными материалами для фотоприемников.

Соединения типа $A^{II}B^V$. Среди соединений $A^{II}B^V$ есть два соединения ($CdSb$ и $ZnSb$), структуры которых можно рассматривать как сильнодеформированную структуру сфалерита. Каждый атом кадмия образует связи с двумя соседними атомами сурьмы, а между собой атомы кадмия не связаны. Каждый атом сурьмы связан с двумя соседними атомами кадмия и соседним атомом сурьмы. Таким образом,

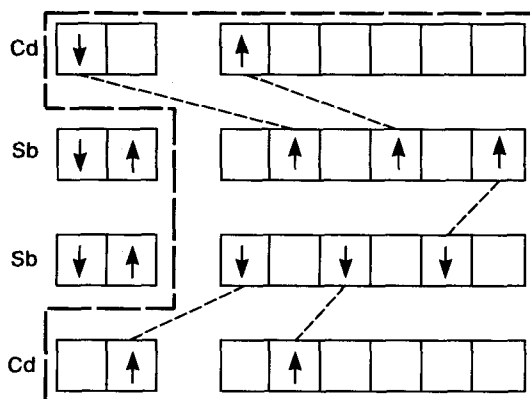


Рис. 4.26. Химические связи в соединении $CdSb$

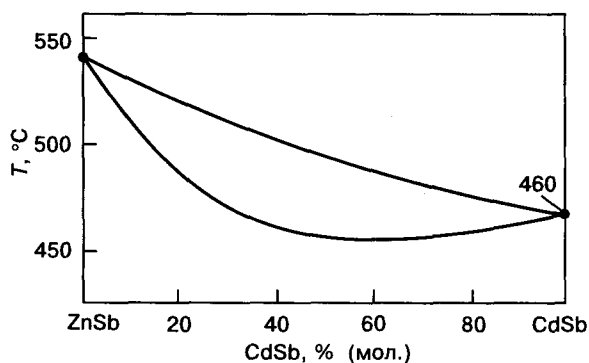


Рис. 4.27. Фазовая диаграмма системы $ZnSb-CdSb$ (квазибинарный разрез в системе $Zn-Cd-Sb$)

Таблица 4.14. Свойства соединений $CdSb$ и $ZnSb$

Соединение	Параметры кристаллической решетки, нм			$T_{пл}$, К (°C)	E_g при 300 К, эВ
	a	b	c		
$CdSb$	0,6421	0,8253	0,8326	723 (450)	0,48
$ZnSb$	0,6218	0,7741	0,8115	813 (540)	0,5—0,59

разом, в кристаллической решетке $CdSb$ существуют ковалентные связи типа $Cd-Sb$ и $Sb-Sb$. Образование ковалентных связей реализуется при sp -гибридизации валентных орбит; об этом свидетельствуют и величины углов между связями, которые близки к величине тетраэдрического угла ($109^{\circ}28'$). Но так как углы отличаются от тетраэдрического (100° и 112°), кристаллическая решетка $CdSb$ (аналогично $ZnSb$) может рассматриваться как деформированная решетка сфалерита. Эти соединения подчиняются правилу Музера—Пирсона (рис. 4.26): $n_c/n_a + b = 8$ ($7/1 + 1 = 8$). Они кристаллизуются в орторомбическую решетку. Параметры решетки $CdSb$ и $ZnSb$ и данные о некоторых физических свойствах этих соединений приведены в табл. 4.14.

Соединение $ZnSb$ обладает устойчивой дырочной проводимостью. Это, видимо, связано с большой концентрацией дефектов, создающих акцепторные уровни.

В отличие от антимонида цинка соединение $CdSb$ можно вырастить в виде монокристаллов, которые в зависимости от природы легирующей добавки могут обладать как электронной, так и дырочной проводимостью. В монокристаллах $CdSb$ и $ZnSb$ заметна анизотропия ряда физических свойств, в том числе подвижности носителей заряда.

Между соединениями $ZnSb$ и $CdSb$ в системе $Zn-Cd-Sb$ образуется квазибинарный разрез, представляющий собой непрерывный ряд твердых и жидких растворов (рис. 4.27).

Фазовые диаграммы систем $Zn-Sb$ и $Cd-Sb$ впервые были изучены Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужинным и Н. Ф. Константиновым в 1905—1906 гг., а полупроводниковые свойства антимонидов цинка и кадмия были открыты еще в 1911 г. Впоследствии

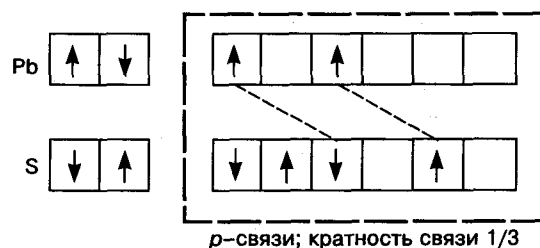


Рис. 4.28. Схема образования химических связей в соединениях PbS

физические и физико-химические свойства этих соединений интенсивно изучались, в том числе Я. А. Угаем с сотрудниками и В. Б. Лазаревым с сотрудниками.

Массивные монокристаллы и пленки ZnSb , CdSb и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ используются в качестве термоэлементов, датчиков магнетосопротивления, фотоприемников ИК-излучения.

§ 7. Соединения типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$

Соединения этого класса образуют элементы, симметрично расположенные относительно элементов VB подгруппы, среднее число валентных электронов на 1 атом у них равно 5, и есть основания полагать, что химические связи в этих соединениях должны иметь черты сходства со связями элементов VB подгруппы (см. гл. 3). Продолжаются исследования природы связи в соединениях подобного типа. Одна из схем образования связей приведена на рис. 4.28: каждый атом свинца содержит одну незаполненную p-орбиту и это допускает поворотный резонанс связей между шестью положениями.

Рассмотренная схема предполагает образование связей с кратностью 1/3, являющихся смешанными — ковалентно-ионно-металлическими, а также кристаллизацию соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ в структуры с $Z_k = 6$ (октаэдрическое окружение). Действительно, соединения этого класса кристаллизуются либо в структуру NaCl (PbS , PbSe , PbTe , SnTe , высокотемпературная модификация GeTe), либо в орторомбическую, которую можно рассматривать как деформированную решетку NaCl (GeS , GeSe , низкотемпературная модификация GeTe , SnS , SnSe). Температура полиморфного превращения орторомбической модификации GeTe в кубическую приблизительно равна 705 К и зависит от избыточной (против стехиометрического состава) концентрации атомов компонентов.

Рассмотрим подробнее группу соединений, кристаллизующихся в структуру типа NaCl. Соединения этой группы находят более широкое применение в полупроводниковом приборостроении, чем соединения, кристаллизующиеся в орторомбическую решетку; на

их основе изготавливают фотоприемники инфракрасного излучения.

На одну элементарную ячейку в этих соединениях приходится 8 атомов. Зонная структура таких соединений намного сложнее зонной структуры алмазоподобных веществ и соединений. Ее особенность состоит в том, что ширина запрещенной зоны определяется прямыми переходами в точке L [$k = \pi/a(111)$].

На рис. 4.29 приведена зонная структура соединения GeTe (зонные структуры у различных соединений этой группы подобны), показано строение зон вблизи точки L.

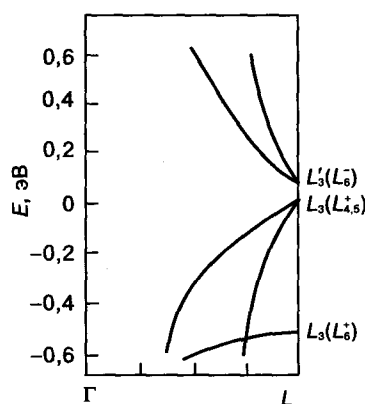


Рис. 4.29. Зонная структура соединения типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$, кристаллизующегося в структуру типа NaCl (на примере GeTe)

Таблица 4.15. Свойства соединений типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$

Соединение	$T_{\text{пл}}$, К	$a_{\text{КМР}}$, нм	E_g , эВ	μ_n при 300 К, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	μ_p при 300 К, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
GeTe	998*	0,301*	0,1*	—	150
SnTe	1078,9	0,315	0,20	—	40—1000
PbS	1386,0	0,297	0,41	610	620
PbSe	1353,7	0,307	0,29	1045	995
PbTe	1196,9	0,323	0,32	1730	840

* Высокотемпературная модификация.

$a_{\text{КМР}}$ — кратчайшее межатомное расстояние.

В табл. 4.15 собраны данные о некоторых физических и физико-химических свойствах соединений типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ со структурой типа NaCl. Корреляция «свойство—средний атомный номер соединения» аналогична рассмотренной ранее, однако в ряду $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSe} \rightarrow \text{PbTe}$ имеется аномалия: $E_{g_{\text{PbSe}}} < E_{g_{\text{PbTe}}}$. Подвижность носителей в соединениях этой группы гораздо ниже, чем в алмазоподобных со-

единениях, имеющих приблизительно ту же величину E_g . Отметим также, что при низких температурах GeTe становится сверхпроводником. Температура перехода $T_c \approx 0,04 \pm 0,32$ К; она зависит от состава фазы, увеличиваясь с ростом концентрации теллура (относительно стехиометрического состава).

Максимальная температура плавления $T_{пл}^{max}$ не соответствует стехиометрическому составу, поэтому $A^{IV}B^{VI}$ можно рассматривать как соединения со смещенной стехиометрией. Данные о протяженности областей гомогенности твердых растворов на основе соединений в системах $A^{IV}-B^{VI}$ приведены в табл. 4.16.

Точечные дефекты в твердых растворах являются электрически активными: в GeTe вакансии по германию — акцепторы; в SnTe вакансии по олову — двукратно заряженные акцепторы; в PbS вакансии по свинцу — акцепторы; межузельные атомы свинца — двукратно заряженные доноры; вакансии по сере — доноры; в PbSe вакансии по свинцу — акцепторы; межузельные атомы свинца — доноры.

Халькогениды свинца обладают электронной проводимостью при избытке свинца относительно стехиометрического состава и дырочной проводимостью при избытке халькогена. В случае сульфида свинца (PbS) элект-

ронная проводимость определяется однократно ионизованными вакансиями серы, а дырочная — однократно ионизованными вакансиями свинца. В селениде свинца (PbSe) электронная проводимость обусловлена атомами свинца, избыточными по отношению к стехиометрическому составу и расположенными в междоузлиях (Pb_i); дырочная проводимость — вакансиями свинца (V_{Pb}), которые образуются в решетке PbSe при избытке селена (против стехиометрического состава). Однако состав ансамблей точечных дефектов в каждом из соединений свинца достаточно сложен, поэтому тип проводимости, в общем случае, определяется ионизованным дефектом, находящимся в преобладающей концентрации.

Халькогениды свинца PbS, PbSe и теллурид свинца PbTe — двусторонние фазы, в которых природа основных носителей в нелегированных кристаллах зависит от природы электрически активных дефектов.

Энергия ионизации точечных дефектов невысока, поэтому кристаллы этих соединений, как правило, содержат высокую концентрацию носителей заряда. Соединения GeTe и SnTe являются односторонними фазами (см. табл. 4.16): область твердых растворов при температурах выше 273 К лежит вне стехиометрического состава (избыток компонента B^{VI}),

Таблица 4.16. Области твердых растворов на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$

Соединение	Область твердых растворов B^{VI} , % (ат.)	B^{VI} , % (ат.) при $T_{пл}^{max}$	Природа твердого раствора
β -GeTe (высокотемпературная модификация)	50,3—51,5	50,61	Твердые растворы вычитания (вакансии по германию)
SnTe	50,1—50,9 (400 °C)	50,4	То же (вакансии по олову)
PbS	49,90—50,03 (450 °C)	49,992	При избытке свинца суперпозиция твердых растворов вычитания и внедрения (вакансии по сере и межузельные атомы свинца); при избытке серы твердые растворы вычитания (вакансии по свинцу)
PbSe	49,967 (950 °C)— 50,029 (800 °C)	50,005	При избытке свинца суперпозиция твердых растворов вычитания и внедрения (вакансии по селену и межузельные атомы свинца); при избытке селена твердые растворы вычитания (вакансии по свинцу)
PbTe	49,98—50,04 (800 °C)	50,015	При избытке свинца суперпозиция твердых растворов вычитания и внедрения (вакансии по теллуру и межузельные атомы свинца, а также возможно существование дефектов по Френкелю ($Pb_i + V_{Pb}$))

поэтому нелегированные кристаллы этих соединений обладают дырочным типом электропроводности.

Особенность этих систем — высокое давление диссоциации ($P_{\text{дис}}$) халькогена, поэтому фазовые диаграммы, как правило, строят в координатах $P_{\text{дис}}-T-X$. Состав области гомогенности зависит от состава газовой фазы

В тройных и четверных фазовых диаграммах соединения типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ образуют квазибинарные системы. В качестве примера рассмотрим систему $\text{PbTe}-\text{SnTe}$ (рис. 4.30, а). Сплавы этой системы образуют непрерывный ряд твердых растворов. При изменении состава твердых растворов значение E_g проходит через нуль (рис. 4.30, б), что дало основание для предположения об инвертированной зонной структуре SnTe .

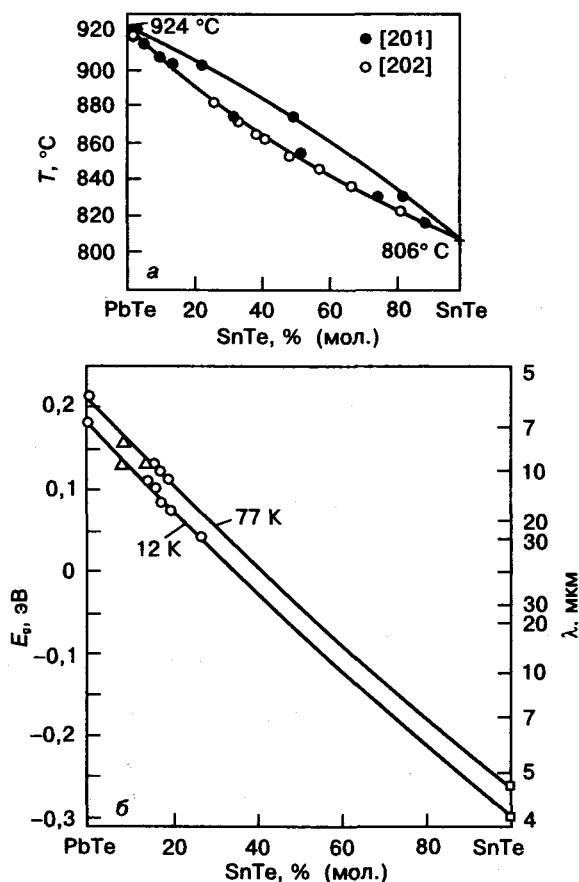


Рис. 4.30. $T-X$ -проекция фазовой диаграммы системы $\text{PbTe}-\text{SnTe}$ (а) и зависимости E_g и длины волны (λ) от состава твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (б)

§ 8. Соединения типа $A_2^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$

К этому классу полупроводниковых соединений относятся халькогениды мышьяка, сурьмы и висмута. Они кристаллизуются в структуры разных типов, причем все они являются слоистыми структурами с низкой симметрией. Поэтому соединения типа $A_2^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$ характеризуются сильно выраженной анизотропией физических свойств. Часть этих соединений (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3) кристаллизуются в структуры с решеткой типа тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$. Соединения с такой структурой, особенно Bi_2Te_3 , нашли широкое применение в термоэлектрических приборах.

Схема связей в Bi_2Te_3 построена, исходя из структуры тетрадимита, состоящей из пятислойных пакетов, расположенных перпендикулярно к оси $[0001]$. Каждый слой пакета состоит из атомов одного сорта (рис. 4.31). Слои в структуре Bi_2Te_3 тетрадимита чередуются следующим образом: $-\text{Te}_I-\text{Bi}-\text{Te}_{II}-\text{Bi}-\text{Te}_I-\text{Te}_I-\text{Bi}-\text{Te}_{II}-\text{Bi}-\text{Te}_I-\dots$

Связи с ближайшим окружением слоев Te_I и Te_{II} различаются. Координационное число для атомов, находящихся внутри пакета (Bi и Te_{II}), равно 6; атомы, расположенные в периферийных слоях пакета (Te_I), также имеют октаэдрическое окружение: три атома висму-

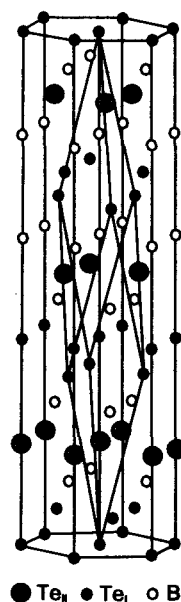


Рис. 4.31. Структура соединения Bi_2Te_3 (структура тетрадимита)

та из своего пакета и на несколько больших расстояниях три атома Te_1 соседнего пакета.

Связи в реальных соединениях являются смешанными, причем доля составляющих связи (ковалентная, ионная и металлическая) различна для связей $\text{Te}_1\text{—Te}_1\text{—Bi}$ и $\text{Bi—Te}_{II}\text{—Bi}$.

В двойных системах Bi—Te , Bi—Se и Sb—Te существуют твердые растворы на основе соединений со структурой тетрадимита (области гомогенности). Избыточные (сверх стехиометрического состава) атомы ведут себя в этих соединениях как электрически активные примеси. В соединении Bi_2Te_3 избыточные атомы теллура размещаются в подрешетке висмута и ведут себя как однократно заряженные доноры, а избыточные атомы висмута — в подрешетке теллура и ведут себя как однократно заряженные акцепторы.

Соединение Bi_2Te_3 — соединение со смещенной стехиометрией, так как максимальной температурой плавления среди сплавов твердого раствора, образованного на основе Bi_2Te_3 , обладает сплав, состав которого отличается от стехиометрического: он обогащен висмутом. Кристаллы этого сплава характеризуются дырочной проводимостью. Этот же тип проводимости наблюдается и у кристаллов, выращенных из расплава стехиометрического состава. Кристаллы Bi_2Te_3 стехиометрического состава находятся в равновесии с жидким раствором, обогащенным теллуром: содержание теллура в жидком растворе 63 % (ат.). Кристаллы стехиометрического состава и кристаллы, в которых концентрация теллура превышает стехиометрическую, имеют электронный тип проводимости. Для ряда физических свойств Bi_2Te_3 , таких как подвижность носителей заряда, тепло- и электропроводность, характерна сильно выраженная анизотропия. Например, теплопроводность вдоль плоскостей базиса составляет 0,0175 Вт/(см · К), а в перпендикулярном направлении — 0,0075 Вт/(см · К). Кристаллы соединения Bi_2Se_3 при комнатной температуре обладают, как правило, электронным типом проводимости. Это связано с тем, что в соединении Bi_2Se_3 избыточные атомы висмута расположены в междоузлиях и ведут себя как доноры.

В соединении Sb_2Te_3 избыточные атомы сурьмы ведут себя как акцепторы, и при ком-

натной температуре кристаллы Sb_2Te_3 обладают дырочным типом проводимости.

Зонная структура этих соединений сложна и недостаточно изучена. Известно, что экстремальные точки зоны проводимости и валентной зоны, определяющие ширину запрещенной зоны, лежат приблизительно в одной точке зоны Бриллюэна (прямые переходы). В табл. 4.17 приведены основные физические свойства соединений Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 .

Таблица 4.17. Свойства некоторых соединений типа $A_2^V B_3^{VI}$

Соединение	$T_{пл},$ К	$E_g,$ эВ	$\mu_n,$ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\mu_p,$ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	ТермоЭДС, мкВ/К
Sb_2Te_3	894	0,19	—	360	100
Bi_2Se_3	979	0,36	600	—	300
Bi_2Te_3	858	0,15	1150	440	230

Детально изучены твердые растворы в системах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ (рис. 9.4, в) в связи с их использованием в качестве основных низкотемпературных термоэлектрических материалов. Исследование твердых растворов этих систем было начато после высказанного А. Ф. Иоффе и его сотрудниками (1956 г.) предположения о том, что твердые растворы должны обладать более высокими термоэлектрическими свойствами, чем соединения, их образующие, вследствие более резкого уменьшения теплопроводности (ее фоновой составляющей) твердого раствора по сравнению с электропроводностью. Известно, что термоэлектрическая добротность Z материала определяется с помощью уравнения (2.21), приведенного в гл. 2.

Поскольку, как уже было сказано в гл. 2, теплопроводность состоит из электронной (κ_e) и фоновой (κ_f) составляющих, значительное уменьшение κ_f твердых растворов по сравнению с κ_f двойных соединений и делает твердые растворы квазидвойных систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ эффективными термоэлектрическими материалами. Необходимо отметить, что в продолжающихся работах по созданию новых эффективных термоэлектрических материалов исследователи, опираясь на уравнения (2.18) и (2.21) и упомянутое выше высказывание А. Ф. Иоффе и его сотрудни-

ков, по-прежнему стремятся синтезировать материал с малой величиной $\kappa_{\text{ф}}$.

Так, например, синтезированы сложные слоистые соединения¹, образованные двойными соединениями GeTe (соединения типа $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$) и Bi_2Te_3 или Sb_2Te_3 (соединения типа $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{V}}$), — квазидвойные соединения. К таким соединениям относятся $n\text{GeTe} \cdot m\text{Bi}_2\text{Te}_3$ и $n\text{GeTe} \cdot \text{Sb}_2\text{Te}_3$ (где $n = 1+9$; $m = 1+4$). Эти соединения кристаллизуются в слоистые структуры, состоящие из пяти- или семислойных пакетов, соединенных между собой ван-дер-ваальсовыми связями. Значение $\kappa_{\text{ф}}$ у этих квазидвойных соединений составляет 6—8 мВт/(см · К), что меньше, чем $\kappa_{\text{ф}}$ у Bi_2Te_3 или Sb_2Te_3 (см. с. 140). Можно полагать, что твердые растворы на базе этих квазидвойных соединений будут обладать еще меньшей $\kappa_{\text{ф}}$, а следовательно, на их основе можно будет создавать термоэлектрические материалы с большой величиной Z .

§ 9. Соединения фуллеренов

Фуллериты — кристаллические твердые тела, состоящие из связанных ван-дер-ваальсовыми связями **фуллеренов** (молекул C_{60}), которые образуют плотно упакованную ГЦК решетку с периодом $a = 1,417$ нм (см. гл. 3). Элементарная ячейка фуллерита содержит 4 октаэдрических и 8 тетраэдрических пустот: каждая тетраэдрическая пустота окружена четырьмя молекулами C_{60} , а каждая октаэдрическая — шестью молекулами C_{60} . Октаэдрические и тетраэдрические пустоты образуют в кристалле фуллерита слоистые галереи. Координационное число $Z_{\text{к}}$ в фуллерите равно 12. Фуллерит является самой «мягкой» фазой из твердотельных фаз углерода, имеющей меньшую плотность, чем графит или алмаз (плотность фуллерита — $1,697$ г · см⁻³, графита — $2,3$ г · см⁻³, алмаза — $3,5$ г · см⁻³). Фактически фуллерит является молекулярным полупроводником; ширина его запрещенной зоны равна 1,5—1,95 эВ.

Наличие ван-дер-ваальсовых связей в фуллерите открывает широкие возможности

для синтеза на его основе разнообразных соединений. В качестве примера рассмотрим соединения фуллеренов, которые образованы путем размещения атомов второго компонента в октаэдрических и тетраэдрических порах. Такие соединения получили название **интеркалированных соединений фуллеренов**. Так, при внедрении одновалентных атомов элементов IА подгруппы (К, Rb, Cs) в решетку фуллерита были получены соединения типа $M_x\text{C}_{60}$, где M — металл. Эти соединения получили название **фуллеридов**. Ряд этих соединений обладает металлическими свойствами. Переход фуллерита при образовании соединения (при легировании) из полупроводникового в металлическое состояние (фактически переход молекулярного полупроводника в молекулярный металл) связан с перестройкой зонной структуры фуллерита. Атомы элементов IА подгруппы размещаются в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, при этом ГЦК решетка устойчива до той поры, пока не будут заполнены металлом все октаэдрические и тетраэдрические пустоты, последнее реализуется при составе $M_3\text{C}_{60}$, а затем — при дальнейшем легировании — ГЦК решетка перестраивается в решетку с иной симметрией, имеющую большее число мест внедрения, чем три на одну молекулу C_{60} (как в случае $M_3\text{C}_{60}$). При легировании атомами элементов IА подгруппы в концентрациях, превышающих концентрацию металла в соединении $M_3\text{C}_{60}$, ГЦК решетка фуллерида перестраивается в ОЦК решетку с неплотной упаковкой и с тетрагональным сжатием. Таким образом, на основе фуллеритов при легировании их элементами IА подгруппы получены стехиометрическая ГЦК фаза (фуллерид $M_3\text{C}_{60}$), стехиометрические ОЦК фазы с тетрагональным сжатием (фуллериды $M_4\text{C}_{60}$ и $M_6\text{C}_{60}$). Фуллериды K_3C_{60} и Rb_3C_{60} оказались сверхпроводниками, причем их критическая температура T_c растет с увеличением размера атома металла.

Исследования по синтезу новых соединений фуллеренов только начались. Их продолжение, по-видимому, приведет к получению веществ с необычными свойствами.

¹ Шелимова Л. Е., Карпинский О. Г., Земсков В. С., Константинов П. П., Авилов Е. С., Кретов М. А. // Перспективные материалы. 2000. № 5. С. 23—31.

Глава 5

ТРОЙНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тройные полупроводниковые соединения и твердые растворы на их основе (так же как и более сложные по составу фазы) являются поистине неисчерпаемым источником полупроводниковых материалов с широким спектром физических и физико-химических свойств. В течение тридцати-сорока лет ведутся исследования закономерностей образования, свойств и структурных особенностей кристаллов тройных соединений и их твердых растворов, свойств разнообразных приборов, созданных на их основе и нашедших применение на практике.

§ 1. Закономерности образования тройных полупроводниковых фаз

Химические связи в тройных полупроводниковых фазах, так же как и в двойных, носят смешанный характер: или ковалентно-ионные, или ковалентно-ионно-металлические.

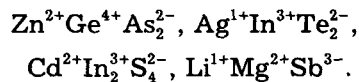
Стехиометрическую формулу тройного соединения принято записывать следующим образом: $A_x^k B_y^l C_z^m$; прописные буквы латинского алфавита обозначают элементы, входящие в соединение; верхние индексы у букв — номера групп Периодической системы, в которых расположены элементы (при этом $k < l < m$); нижние индексы — стехиометрические коэффициенты (число атомов в формульной единице).

Тройные полупроводниковые фазы могут быть условно разделены на одноанионные (двухкатионные) и двуханионные (однокатионные). Большинство тройных полупроводниковых соединений подчиняется правилу Музера—Пирсона: анион «эффективно достраивает» валентную оболочку до заполнения (до восьми электронов).

Для применения этого правила должны быть известны стехиометрическая формула анализируемой фазы, ее кристаллическая структура, число валентных электронов, участвующих в образовании хими-

ческих связей. Нетривиальность такого подхода была продемонстрирована в главе 4 при рассмотрении химических связей в соединениях типа $A^{IV}B^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$. В табл. 5.1 приведены примеры использования правила Музера—Пирсона для тройных полупроводниковых соединений.

Тройные полупроводниковые фазы формально «подчиняются» правилу нормальной валентности. На основе этого правила каждое соединение может быть представлено ионной формулой. Например, ионные формулы соединений, приведенных в табл. 5.1, будут выглядеть так:



Двуханионные полупроводниковые соединения также формально подчиняются правилу нормальной валентности. Тройные полупроводниковые соединения обычно являются аналогами двойных полупроводниковых соединений. Поэтому наряду с открытыми закономерностями образования тройных соединений существуют эмпирические подходы к нахождению формулы тройной фазы.

Первое правило: в тройной фазе число валентных электронов, приходящихся на атом, должно быть таким же, как и в двойной фазе-аналоге.

Таблица 5.1. Оценка «эффективной достройки» валентной оболочки атома аниона в тройных полупроводниковых одноанионных соединениях

Соединение	Класс	Структура	n_e	n_a	b	$\frac{n_e}{n_a} + b$
ZnGeAs ₂	$A^{II}B^{IV}C_2^V$	Халькопирит (сфалерит)	16	2	0	8
AgInTe ₂	$A^I B^{III} C_2^{VI}$	То же	16	2	0	8
CdIn ₂ S ₄	$A^{II} B_2^{III} C_4^{VI}$	Шпинель	32	4	0	8
LiMgSb	$A^I B^{II} C^V$	Антифлюорит	8	1	0	8

Второе правило: тип химической связи в тройной фазе должен быть таким же, как и в двойной фазе-аналоге.

Один из подобных эмпирических подходов основан на схеме так называемого поперечного замещения атомов при конструировании тройных и более сложных фаз на основе двойных фаз. На рис. 5.1 показана схема конструирования тройных и четверных фаз на основе двойных соединений типа $A^{III}B^V$. При этом соблюдаются указанные выше правила. Схема поперечного замещения обеспечивает конструирование многокомпонентной фазы, однако нужны дополнительные данные для ответа на вопрос: возможен ли реальный синтез этой фазы. Последний решается либо экспериментально, либо путем учета дополнительных факторов, в том числе строения фазовых диаграмм систем, из которых складывается диаграмма тройной системы (в которой возможно образование соответствующего соединения).

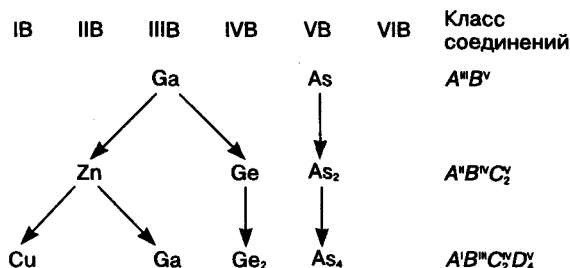


Рис. 5.1. Схема поперечного замещения элементов в соединениях $A^{III}B^V$ (на примере GaAs), обеспечивающая образование их тройных и четверных аналогов

По-видимому, можно построить систему(ы) химических соединений — производную от Периодической системы элементов — на основе их электронных аналогов. Впервые эта мысль была высказана проф. Н. А. Горюновой в 1965 г. на XX конгрессе ЮПАК. Ею, в частности, были продемонстрированы закономерности образования (многие из которых были ею и открыты) классов двойных и более сложных алмазоподобных соединений.

Для иллюстрации идеи общности законов образования классов двойных

полновалентных соединений, которые электронным строением своих атомов формально подобны атомам элементов IVB или VIIB подгрупп, была предложена оригинальная модель построения Периодической системы Д. И. Менделеева со спиральным расположением элементов (рис. 5.2). Осями этой системы являются элементы IVB и VIIB подгрупп. Справа расположены общие для всех соединений анионы, слева — катионы.

Соединения, образующиеся с участием катионов, расположенных в верхней части Периодической системы (см. рис. 5.2) с осью из элементов VIIB подгруппы, кристаллизуются в октаэдрические структуры, а соединения, построенные с участием катионов, расположенных в нижней части Периодической системы (см. рис. 5.2), с осью из элементов IVB подгруппы, — в тетраэдрические структуры (алмазоподобные соединения).

Системы тройных соединений объединены в классы (или могут быть объединены), исходя из общности электронного строения тройных соединений и их аналогов — двойных соединений.

§ 2. Тройные полупроводниковые алмазоподобные фазы

В тройных алмазоподобных фазах реализуются ковалентно-ионные, или ковалентно-ионно-металлические связи, которые возни-

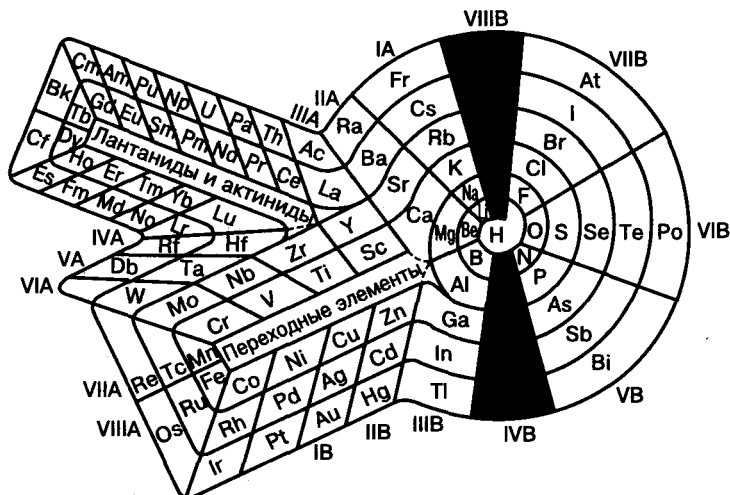


Рис. 5.2. Периодическая система с расположением элементов по спирали и выделенными «осями», которые образуют элементы IVB и VIIB подгрупп

кают за счет sp^3 -гибридизации. Эти фазы, так же как их одно- и двухкомпонентные аналоги, характеризуются тетраэдрическим расположением атомов. Строение химических связей в них более сложно, чем в этих аналогах, в частности, угол между связями у ряда фаз несколько отличается от тетраэдрического, равного $109^\circ 28'$.

Тройные алмазоподобные соединения подчиняются правилу Музера—Пирсона, правилу нормальной валентности и правилу «4 валентных электрона на атом». Для тройных одноанионных соединений правило нормальной валентности выглядит следующим образом:

$$kx + ly = (8 - m)z, \quad (5.1)$$

а для двуханионных соединений

$$kx = (8 - l)y + (8 - m)z. \quad (5.2)$$

Правило «4 валентных электрона на атом» для тройных алмазоподобных соединений имеет вид

$$(kx + ly + mz)/(x + y + z) = 4. \quad (5.3)$$

Тройные алмазоподобные фазы образуются из элементов IB—VIIIB подгрупп Периодической системы. В табл. 5.2 приведены формулы ряда классов тройных недефектных алмазоподобных соединений, примеры синтезированных соединений с почти одинаковыми

средними атомными номерами и значения их ширины запрещенной зоны, а также формулы классов двойных соединений, являющихся аналогами тройных соединений (у них общий анион). Из анализа этих данных следует, что число классов тройных недефектных алмазоподобных соединений в несколько раз больше, чем число классов двойных недефектных алмазоподобных соединений (их всего три: $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и A^IB^{VII}), при этом число соединений в одном классе тройных соединений, как правило, существенно больше, чем число двойных соединений в соответствующем классе двойных соединений.

Кроме того, средний атомный номер соединения в случае тройных соединений является не только обобщенной характеристикой химической связи в пределах одного класса, но может быть использован также в качестве обобщенного параметра химической связи при сравнении фундаментальных свойств соединений, принадлежащих разным классам. Поэтому с достаточной долей вероятности можно предположить, что в случае соединения $CuSn_2P_3$ (см. табл. 5.2) ширина его запрещенной зоны будет лежать примерно в пределах 0,65—0,75 эВ и будет несколько большей, чем у соединения $ZnGeAs_2$; последнее связано с тем, что доля ионной составляющей в химической связи в соединении $CuSn_2P_3$, видимо, больше, чем в соединении $ZnGeAs_2$.

Возможность синтеза тройного алмазоподобного соединения может быть определена, исходя из анализа строения соответствующей системы, в которой образуется (или не образуется) это соединение. Состав тройного соединения должен лежать на пересечении квазибинарных разрезов (см. гл. 12), причем сплавы одного разреза удовлетворяют правилу нормальной валентности, а сплавы другого — правилу «4 валентных электрона на атом». Очевидно, что если в тройной системе не существу-

Таблица 5.2. Некоторые классы тройных алмазоподобных соединений

Формула класса тройного соединения	Группы Периодической системы, в которых размещены элементы тройного соединения	Формула класса двойного соединения-аналога	Синтезированное тройное соединение, его средний атомный номер и значение E_g (при 300 К)
Одноанионные			
$A^IB^{III}C^{VI}$	I—III—VI	$A^{II}B^{VI}$	$CuInSe_2$ (36,5); 0,86 эВ
$A^IB^{IV}C^{VI}$	I—IV—VI	$A^{II}B^{VI}$	Cu_2SnSe_3 (33); 0,7 эВ
$A^IB^VC^{VI}$	I—V—VI	$A^{II}B^{VI}$	Cu_3AsSe_4 (32); 0,76 эВ
$A^IB^{IV}C^V$	I—IV—V	$A^{III}B^V$	$CuSn_2P_3$ (29)*
$A^{II}B^{IV}C^V$	II—IV—V	$A^{III}B^V$	$ZnGeAs_2$ (32); 0,6 эВ
Двуханионные			
$A_2^{III}B^{IV}C^{VI}$	III—IV—VI	$A^{II}B^{VI}$	Al_2SnTe (32)*

* Ширина запрещенной зоны соединения авторам неизвестна.

ют указанные квазибинарные разрезы, тройное соединение не может быть синтезировано в равновесных условиях. На рис. 5.3 показана схема образования одноанионных соединений типа $A^I B_2^{IV} C_3^V$ и $A^{II} B^{IV} C_2^V$.

Для образования тройных одноанионных соединений определяющим является результат взаимодействия компонентов в двойных системах $A-C$ и $B-C$, приводящий к образованию стойких двойных соединений (см. рис. 5.3).

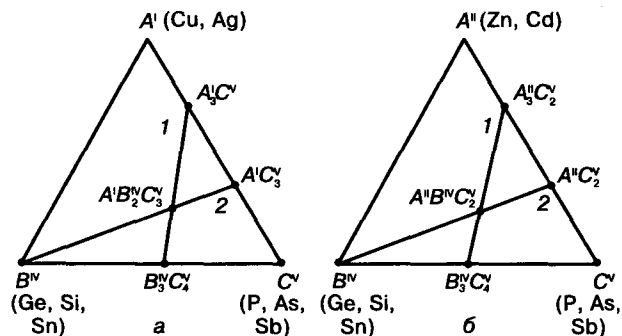


Рис. 5.3. Схема фазовых диаграмм тройных систем $A^I-B^{IV}-C^V$ (а) и $A^{II}-B^{IV}-C^V$ (б), в которых возможно образование тройных алмазоподобных соединений: 1, 2 — квазибинарные разрезы, сплавы которых удовлетворяют правилам «нормальной валентности» и «4 валентных электрона на атом» соответственно

На основе тройных соединений существуют области твердых растворов, образованные за счет растворения в соединениях их компонентов. Тройные алмазоподобные фазы кристаллизуются в структуру сфалерита, вюрцита и халькопирита (и антихалькопирита). Кристаллическую структуру тройных алмазоподобных соединений можно рассматривать как состоящую из двух подрешеток, причем в одной из них размещены атомы двух элементов. В случае неупорядоченного размещения атомов двух элементов в соответствующей подрешетке возникает структура сфалерита (вюрцита), в случае упорядоченного — структура халькопирита. При упорядоченном размещении кубическая решетка «испытывает» тетрагональное искажение, и возникает структура халькопирита. Элементарную ячейку халькопирита можно рассматривать как удвоенную в направлении $[001]$ (ось c) ячейку сфалерита. В решетке сфалерита $c/a = 2$, а в решетке халькопирита $c/a \neq 2$.

В структуре халькопирита, так же как и в структуре сфалерита, ряд кристаллографических плоскостей и направлений полярен. В частности, в структуре халькопирита полярны $\langle 112 \rangle$ и $\{112\}$ (эти направления и плоскости аналогичны полярным направлениям и плоскостям $\langle 111 \rangle$ и $\{111\}$ в структуре сфалерита). Особенностью плоскостей $\{112\}$ является то, что они распадаются на два подсемейства плоскостей $A \{112\}$ и $B \{\bar{1}\bar{1}2\}$, при этом на внешнюю поверхность плоскостей $A \{112\}$ выходят атомы двух сортов, а на $B \{\bar{1}\bar{1}2\}$ — атомы одного сорта (рис. 5.4). Физические и физико-химические свойства плоскостей $A \{112\}$ и $B \{\bar{1}\bar{1}2\}$ различны.

Рассмотрим подробнее закономерности образования и свойства соединений класса $A^{II} B^{IV} C_2^V$; соединения этого класса и твердые растворы на их основе интенсивно изучаются.

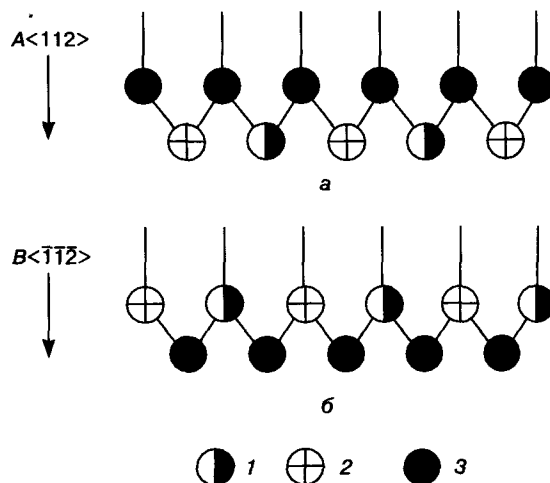


Рис. 5.4. Схема строения полярных плоскостей $A \{112\}$ (а) и $B \{\bar{1}\bar{1}2\}$ (б) в соединениях $A^{II} B^{IV} C_2^V$, кристаллизующихся в структуру халькопирита: 1, 2, 3 — атомы элементов, расположенных в подгруппах IIB, IVB и VB соответственно

Соединения типа $A^{II} B^{IV} C_2^V$ — это одноанионные (и, следовательно, двухкатионные) соединения, ионная формула которых может быть записана так: $(A^{II})^{2+}(B^{IV})^{4+}(C_2^V)^{3-}$. В табл. 5.3 представлены элементы из A - и B -подгрупп Периодической системы, которые участвуют в построении этих соединений.

Однако не во всех системах $A^{II}-B^{IV}-C^V$ (в том числе и в системах, сформированных элементами из табл. 5.3) образуются соедине-

ния типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$. Выше уже отмечалось, что взаимодействие в двойных системах определяет возможность существования тройного соединения. Решающими для данного класса одноанионных соединений являются взаимодействия в системах $A^{II}-C^V$ и $B^{IV}-C^V$. В большинстве двойных систем $B^{IV}-Sb$ отсутствуют двойные соединения (исключение составляет система $Sn-Sb$, в которой образуется промежуточная фаза $\beta'-SnSb$), поэтому мало число алмазоподобных соединений типа $A^{II}B^{IV}Sb_2$ (синтезировано только одно соединение

Таблица 5.3. Элементы, участвующие в образовании соединений типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$

Период	Подгруппа			
	IIA	IIB	IVB	VB
2	4 Be	—	6 C	7 N
3	12 Mg	—	14 Si	15 P
4	—	30 Zn	32 Ge	33 As
5	—	48 Cd	50 Sn	51 Sb

Таблица 5.4. Кристаллическая структура тройных алмазоподобных соединений $A^{II}B^{IV}C_2^V$

A^{II}	B^{IV}			
	C	Si	Ge	Sn
<i>Нитриды ($C^V = N$)</i>				
Be	TB	Вюрцит	TB	TB
Mg	—	Ромбическая решетка	Ромбическая решетка	TB
Zn	$ZnCN_2$	TB	То же	TB
Cd	—	TB	TB	TB
<i>Фосфиды ($C^V = P$)</i>				
Be	—	TB	TB	TB
Mg	—	Халькопирит	Сфалерит	TB
Zn	—	То же	Халькопирит	Халькопирит
Cd	—	То же	То же	То же
<i>Арсениды ($C^V = As$)</i>				
Be	—	—	—	—
Mg	—	TB	TB	TB
Zn	—	Халькопирит	Халькопирит	Халькопирит
Cd	—	То же	То же	То же
<i>Антимониды ($C^V = Sb$)</i>				
Be	—	—	—	—
Mg	—	—	—	TB
Zn	—	—	—	Халькопирит
Cd	—	—	—	TB

Примечание. TB — образование соединения теоретически возможно.

$ZnSnSb_2$). По-видимому, не существует тройных алмазоподобных соединений типа $A^{II}B^{IV}Bi_2$, так как отсутствуют двойные соединения в системах $B^{IV}-Bi$. В табл. 5.4 приведены сведения о структуре синтезированных соединений $A^{II}B^{IV}C_2^V$. Кроме того, в этой таблице отмечены соединения, существование которых возможно. Предположение основано на анализе строения определяющих двойных диаграмм $A^{II}-C^{IV}$ и $B^{IV}-C^V$ для каждой из тройных систем $A^{II}-B^{IV}-C^V$.

Как следует из табл. 5.4, 19 соединений этого класса синтезировано; можно полагать, что, по крайней мере, еще 20 соединений можно синтезировать. Кроме того, есть основания предполагать, что могут быть синтезированы еще четыре соединения с ртутью: $HgSiAs_2$, $HgGeAs_2$, $HgSnAs_2$, $HgSnSb_2$. Особенностью некоторых соединений типа $CdB^{IV}C_2^V$ (в частности, $CdSiAs_2$, $CdGeAs_2$, $CdGeP_2$) является то, что они могут быть получены как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии (путем кристаллизации расплава с большими скоростями охлаждения: ~ 50 К/с). В стеклообразном состоянии сохраняется ближний порядок. Иногда в стеклообразном состоянии присутствуют микрокристаллы. Стеклообразная модификация соединения является неравновесной, однако метастабильной.

На рис. 5.5 приведена схема образования химических связей в соединениях типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$ (на примере $CdSnAs_2$) с помощью sp^3 -

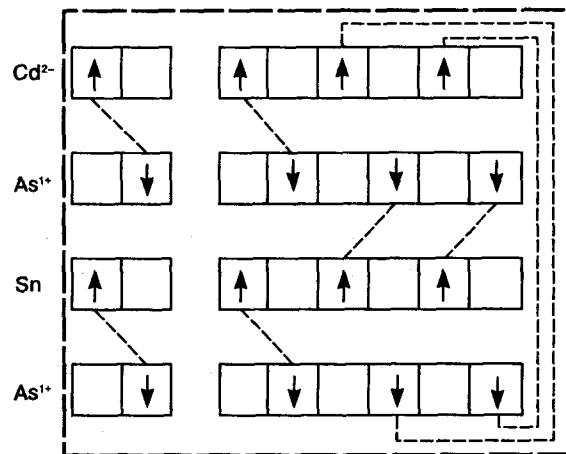


Рис. 5.5. Схема образования ковалентных связей в соединении $CdSnAs_2$

гибридизации. Зонная структура характеризуется следующей особенностью: максимум валентной зоны расположен в центре зоны Бриллюэна. У ряда соединений в центре зоны Бриллюэна расположен также минимум зоны проводимости (в таких соединениях разрешены прямые переходы).

В табл. 5.5 приведены сведения о физико-химических и физических свойствах кристаллических модификаций соединений типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$.

Из таблицы 5.5 следует, что существует корреляция между средним атомным номером соединения $A^{II}B^{IV}C_2^V$ и его свойствами в пределах группы, в которую входят соединения с общим анионом и одним общим катионом (например, фосфиды цинка $ZnB^{IV}P_2$ и кадмия $CdB^{IV}P_2$).

В тройных системах типа $A^{II}-B^{IV}-C^V$ на основе соединений $A^{II}B^{IV}C_2^V$ образуются твердые растворы, вытянутые вдоль разреза $A^{II}B^{IV}C_2^V-B^{IV}$, причем протяженность области твердых растворов тем больше, чем меньше доля ионной и металлической составляющих в химической связи и чем ближе параметры решетки соединения и элемента B^{IV} (т. е. кремния, германия или олова). В твердых растворах элемент B^{IV} может проявлять амфотерность, размещаясь как в катионной (замещая позиции элемента A^{II}), так и в анионной подрешетке (замещая позиции элемента C^V).

Возможность размещения элемента B^{IV} в обеих подрешетках соединения в ряде случаев приводит к тому, что соединения $A^{II}B^{IV}C_2^V$ устойчиво сохраняют один тип проводимости.

При взаимодействии $A^{II}B^{IV}C_2^V$ с их двойными аналогами — соединениями $A^{III}B^V$ — образуются области твердых растворов, протяженность которых (в случае одинакового аниона) тем больше, чем меньше различия в параметрах решеток.

Ведутся исследования по созданию приборов на основе как кристаллических, так и стеклообразных соединений типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$. Многие из них могут быть использованы для создания приборов опто- и микроэлектроники.

Таблица 5.5. Некоторые свойства кристаллических модификаций соединений типа $A^{II}B^{IV}C_2^V$

Соединение	Двойное соединение-аналог	Параметры решетки, нм		$T_{пл}, K$	E_g при 300 К, эВ	Эффективная масса носителей заряда		μ_n при 300 К, $cm^2/(V \cdot c)$	μ_p при 300 К, $cm^2/(V \cdot c)$	Микротвердость, кгс/мм ² (Па)	
		a	c			электроны	дырки			соединения	соединения-аналога
$MgSiP_2$	AlP	0,5718	1,0114	1173	2,2—2,5	—	—	—	—	—	—
$MgGeP_2$	—	—	—	—	2,0	—	—	—	—	—	—
$ZnSiP_2$	—	0,5400	1,0441	1573	2,0	—	—	150—200	—	1100	—
$ZnGeP_2$	GaP	0,5465	1,0717	1293	2,2	0,074—0,13	—	18—24	—	1090	940 ± 35
$ZnSnP_2$	—	0,5652	1,1304	1120	1,3	0,07	0,12	83	—	680	—
$CdSiP_2$	—	0,5684	1,0442	1393	2,2	—	—	150	—	1160	—
$CdGeP_2$	—	0,5741	1,0775	1072	1,8	0,072	0,13—0,30	400	25	780, 670	435 ± 20
$CdSnP_2$	InP	0,5900	1,1518	860	1,16	0,04	—	1500	—	49—90	—
$ZnSiAs_2$	—	0,5606	1,0890	1340	2,1	0,4—0,2	0,8	40	300	910	—
$ZnGeAs_2$	GaAs	0,5672	1,1153	1148	1,06	0,038	0,4—0,74	100	100	630	650
$ZnSnAs_2$	—	0,5851	—	1048	0,65	0,029	0,27—0,64	190	190	598	—
$CdSiAs_2$	—	0,5882	1,0879	1123	1,6	Нет свед.	0,2—0,4	500	500	600	—
$CdGeAs_2$	—	0,5943	1,1217	944	0,53	0,03—0,06	0,3	400	400	500	380
$CdSnAs_2$	InAs	0,6093	1,1918	869	0,26	0,02	0,7—1,3	22100	486	400	—
$ZnSnSb_2$	—	0,6273	1,2546	683*	0,3—0,4	0,025	0,03—0,25	—	70	—	—

* Температура инконгруэнтного плавления.

Глава 6

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 1. Основные особенности диэлектрических соединений

Различие между полупроводниками и диэлектриками часто сводят к количественному различию в ширине запрещенной зоны и электрическом сопротивлении. Диэлектрики обладают большей шириной запрещенной зоны E_g и большим электросопротивлением, чем полупроводники (см. гл. 3). Кроме того, диэлектрики, как и полупроводники, качественно отличаются от металлов знаком температурной зависимости электросопротивления (чем выше температура, тем выше сопротивление металла и ниже полупроводника и диэлектрика) и характером заполнения электронами валентной зоны. У диэлектриков и полупроводников она заполнена электронами лишь частично, тогда как у металлов полностью. Но принципиальное отличие диэлектриков от полупроводников и металлов заключается в характере химической связи и электрохимической структуре.

В металлах связи — металлические, в полупроводниках — ковалентно-ионно-металлические, в диэлектриках — ионно-ковалентные. Так же как полупроводники невозможны без определяющей доли ковалентной составляющей связи, так и диэлектрики невозможны без основной доли ионной связи.

Именно ионная составляющая связи вызывает явление **поляризации** атомов, ионов или молекул, т. е. смещение в них центров тяжести отрицательного и положительного зарядов.

Причем поляризация не обязательно является результатом воздействия индуцированного внешнего электрического поля. В некоторых диэлектриках поляризация может быть вызвана механической деформацией, изменением температуры, освещенности и др.

В результате поляризации внутри диэлектрика возникают диполь, дипольный момент и собственное электрическое поле (см. гл. 2).

Наличие собственного внутреннего электрического поля, созданного поляризацией, микро- и макродиполей и дипольных моментов — обязательный признак и причина особых свойств абсолютного большинства диэлектриков¹.

В силу наличия этого поля валентные электроны в диэлектрике локализованы не на связях между соседними атомами, как это имеет место в полупроводниках, а вблизи отдельных ионов или молекул.

Поэтому внешнее электрическое поле напряженностью E только в малой степени приводит в диэлектрике к направленному движению носителей заряда (электронов, дырок), а преимущественно — к смещению зарядов на небольшие расстояния (в пределах элементарной ячейки).

Отношение напряженности поля E в вакууме к напряженности среднего макроскопического поля в однородном изотропном диэлектрике (при неизменных источниках поля) называется **диэлектрической проницаемостью** ϵ (см. гл. 2), которая и является макроскопической характеристикой диэлектрика.

В основе классификации диэлектрических соединений лежат их наиболее важные для практики свойства и связанные с ними функциональные назначения: пьезо- и сегнетоэлектрики, пирозэлектрики, электреты, магнитоэлектрики (ферриты) и т. д. Это отличается от принципа классификации полупроводниковых соединений, которая осуществляется по их химическому составу и стехиометрической формуле (см. гл. 4 и 5).

Диэлектрики, применение которых основано только на их высоком электросопротивлении, называют **пассивными диэлектрика-**

¹ Фарадей, впервые применивший в середине XIX в. термин «диэлектрик», понимал под ним вещество, обладающее внутренним электрическим полем.

ми. Их используют в качестве массивных изоляционных материалов в силовой энергетике, а также в качестве изоляционных тонких слоев и пленок в слаботочной твердотельной электронике.

Основную массу диэлектриков, которые наряду с высоким электросопротивлением обладают разнообразными физическими свойствами и функциональными возможностями, составляют **активные диэлектрики**.

В ряде случаев диэлектрические соединения одного химического состава в зависимости от фазового состояния обладают свойствами активного или пассивного диэлектрика. Характерным примером этого является диоксид кремния — SiO_2 . Одна из полиморфных модификаций SiO_2 — кварц широко используется как пьезо- и сегнетозлектрик (см. ниже), тогда как другая — аморфный $\alpha\text{-SiO}_2$ — важнейший пассивный диэлектрик (изолятор) в полупроводниковой электронике.

Большая ширина запрещенной зоны в диэлектриках приводит к тому, что в них явления, связанные с созданием и движением (дрейфом) свободных носителей заряда (электронов и дырок), вплоть до 300 К и даже несколько выше, выражены очень слабо.

Электропроводность σ диэлектриков за счет собственных носителей заряда имеет место только при высоких температурах и внешнем поле напряженностью E и, как правило, приводит к пробое.

Реально наблюдаемая при относительно низких температурах слабая электропроводность осуществляется или путем ионной проводимости, или носит прыжковый характер.

Эффективная масса электронов и дырок в диэлектриках много больше, чем в полупроводниках: часто в десятки и сотни раз. Она тем больше, чем больше доля ионной связи в соединении. Из-за кулоновского взаимодействия электроны оказываются в частично связанном полярном состоянии. В окрестности электрона или дырки возникает локальная деформация решетки. Область искаженной решетки вместе с электроном или дыркой называется **поляроном**. Перемещение полярона в решетке происходит за счет тепловых флуктуаций и требует большой энергии активации.

Этим и объясняется повышенное значение эффективной массы.

Менее резко, чем в полупроводниках, проявляется в общем случае роль структурных дефектов. В большинстве своем она сводится к роли центров захвата носителей заряда.

В основе практического применения активных диэлектриков лежит взаимодействие собственного электрического поля с внешними силовыми полями (механическими, тепловыми, оптическими, акустическими, магнитными...). Это взаимодействие создает или усиливает эффект поляризации. Причем можно использовать и обратный эффект: изменяя степень и характер поляризации, можно вызвать возникновение указанных выше полей.

Кристаллохимически большинство диэлектриков существенно отличается от полупроводников. Если к полупроводниковым материалам, широко используемым в твердотельной электронике, относятся как химические элементы IVB подгруппы (кремний, германий, алмаз), так и соединения (например, $A^{IV}B^{IV}$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$), то к диэлектрикам, представляющим практический интерес, относятся только соединения, многие из которых кислородсодержащие.

Количество диэлектрических соединений (неорганических и органических, твердых и жидких) исчисляется многими сотнями, а диапазон свойств и функциональных назначений необычайно широк. Области гомогенности этих соединений изучены недостаточно. Твердые растворы в пределах этих областей часто являются растворами вычитания.

Электрические и другие силовые поля (тепловые, оптические, акустические, магнитные, механические и т. п.) вызывают в диэлектриках смещение связанных электронов, ионов и др. — явление поляризации (см. гл. 2).

Эффект поляризации в активных диэлектриках может быть или наведенным внешними силовыми полями, или спонтанным (самопроизвольным), аналогичным фазовым превращениям (в одних случаях I рода, в других — II рода), а также сопровождающим некоторые фазовые превращения I рода.

Проявление в диэлектриках разнообразных физических явлений создает необычайное многообразие вариантов преобразования одних видов энергии в другую, что находит все более широкое применение в электронике и других видах современной техники. Рассмотренные ниже пьезо-, сегнето- и пироэлектрики, электреты и др. иллюстрируют эти уникальные возможности диэлектриков.

§ 2. Виды и механизмы поляризации в диэлектриках

По механизму образования различают электронную, тепловую и спонтанную поляризации; по природе заряженных частиц, смещение которых приводит к поляризации и образованию дипольного момента — электронную, ионную и дипольную.

Электронная упругая поляризация — наиболее общий случай поляризации, так как деформация электронных оболочек атомов или ионов в электрическом поле происходит во всех диэлектриках. Она обусловлена тем, что масса ядер в 10^3 — 10^5 раз больше массы электронов в атоме. В результате этого во внешнем электрическом поле практически смещаются только электроны, причем преимущественно валентные как более слабо связан-

ные с ядром по сравнению с электронами глубинных оболочек. Вследствие этого электронное облако атомов деформируется (рис. 6.1). Такой механизм наименее инерционен (время установления поляризации 10^{-16} — 10^{-17} с), слабо сказывается на поглощении оптического и инфракрасного излучения.

Тепловая электронная поляризация (рис. 6.2) имеет место в твердых диэлектриках, содержащих различного вида структурные дефекты или примесные ионы, играющие роль «ловушек» для электронов. С повышением температуры (энергии тепловых колебаний) электроны отрываются от ловушек. При наложении внешнего электрического поля электроны (или дырки) прыжком перемещаются под влиянием тепловых флуктуаций направленно (вместо хаотичного движения в отсутствие поля). Этот вид поляризации играет важную роль в сложных оксидах переходных металлов (рутил TiO_2 и др.). Время установления поляризации 10^{-14} — 10^{-15} с. В процессе спекания и обжига керамики из этих оксидов в них образуются анионные вакансии (растворы вычитания по кислороду). Электрическая поляризация подобных керамики создается за счет ионизации катионов (увеличения их положительного заряда).

С тепловой электронной поляризацией связаны также процессы в твердых электро-

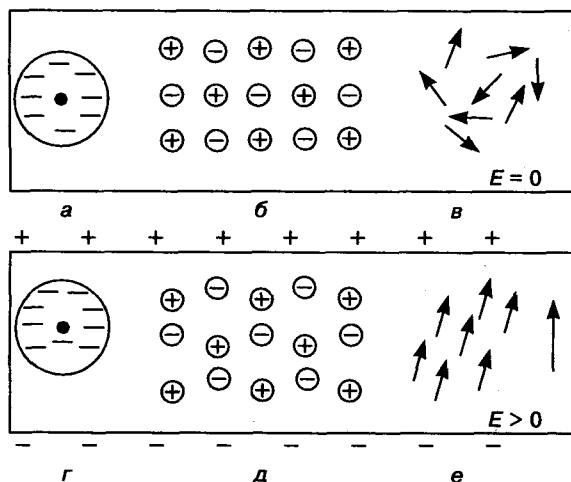


Рис. 6.1. Схемы элементарных механизмов упругой поляризации при изменении внешнего поля от $E = 0$ (а—в) до $E > 0$ (г—е): а, г — смещение электронной оболочки при $E > 0$; б, д — смещение ионов в решетке ионного кристалла; в, е — изменение ориентаций упруго связанных диполей во внешнем поле

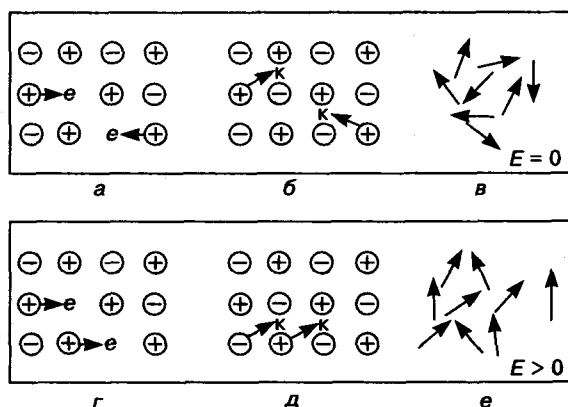


Рис. 6.2. Схемы механизмов тепловой поляризации в отсутствие внешнего поля (а—в) и во внешнем поле (г—е): а—в — $E = 0$, перескоки электронов в область анионной вакансии (а), ионные перескоки по междоузлиям (б) и ориентация диполей (в) хаотичны; г—е — $E > 0$, тепловые перескоки электронов (г) и ионов (д), а также ориентация диполей (е) становятся направленными

литах, фотоэлектрические эффекты в люминесцирующих широкозонных полупроводниках, образование центров окрашивания в ионных кристаллах и др.

Ионная упругая поляризация характерна для диэлектриков с резко выраженной ионной связью. В этом случае в электрическом поле смещаются ионы. Из-за большой массы ионов этот вид поляризации более инерционен, чем электронный. Время ее установления соответствует частоте колебания ионов (10^{10} — 10^{14} Гц), т. е. лежит в инфракрасной области и составляет $\sim 10^{-14}$ с.

Тепловая ионная поляризация преобладает в твердых диэлектриках с повышенной концентрацией структурных дефектов, в поликристаллических керамиках. Механизм влияния нагревов и внешнего электрического поля аналогичен описанному выше для электронной поляризации.

В случаях электронной и ионной поляризации диэлектрическая проницаемость в постоянном поле резко уменьшается с повышением температуры, а в переменном поле имеет температурный максимум и уменьшается с увеличением частоты.

Спонтанная поляризация характерна для сегнетоэлектриков. С понижением температуры до определенного значения T_C , называемого **точкой Кюри**, возникает резкий температурный максимум диэлектрической проницаемости ϵ (в отличие от электронной и ионной поляризации). При этом в веществе возникают области (**домены**), которые и в отсутствие внешнего электрического поля ($E = 0$) самопроизвольно (спонтанно) поляризованы, т. е. содержат диполи с одинаково ориентированными дипольными моментами. При $E = 0$ дипольные моменты разных доменов ориентированы хаотично. Суммарный дипольный момент всего образца при этом равен нулю. При наложении внешнего электрического поля ($E > 0$) дипольные моменты всех доменов переориентируются вдоль поля. Превращение при T_C рассматривается как сегнетоэлектрический фазовый переход. Механизм этого перехода в разных материалах различен и в одних случаях может быть отнесен к фазовым переходам первого рода, в других — второго рода.

Вблизи температур фазовых превращений равновесное положение атомов (молекул) материала весьма неустойчиво, и, следовательно, степень и характер поляризации в этом интервале температур особенно легко изменяются под влиянием внешних воздействий. Таким образом, диэлектрик как преобразователь наиболее эффективен в температурной области вблизи фазовых переходов. Эта особенность заметно проявляется у большинства кислородсодержащих диэлектриков, которые обладают несколькими полиморфными модификациями. У титаната бария BaTiO_3 их четыре (они рассмотрены ниже), у кварца — три (кварц, тридимит и кристобалит), у Al_2O_3 — две ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — сапфир, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ — корунд и т. д.). Диэлектрическими свойствами обладают, как правило, только низкотемпературные модификации. Здесь можно провести аналогию с полупроводниками, для которых характерен полиморфизм: полупроводниковыми свойствами также обладают только низкотемпературные модификации.

После удаления внешнего поля поляризация диэлектриков уменьшается с определенным временем отставания — **временем релаксации** τ , различным у разных диэлектриков: от долей секунды до нескольких лет. Вследствие этого у диэлектриков в течение времени меньше τ сохраняется остаточная поляризация.

§ 3. Важнейшие классы активных диэлектриков

Пьезоэлектрики. К ним относят диэлектрики, в которых электрическая поляризация возникает под действием приложенных механических упругих напряжений (так называемый **прямой пьезоэффект**), а также диэлектрики, в которых под действием электрического поля возникает упругая деформация (так называемый **обратный пьезоэффект**).

В силу этого пьезоэлектрики составляют основу **электромеханических преобразователей** разного назначения:

– преобразователи механических колебаний среды, в том числе ультразвуковых, в электрические сигналы (прямой пьезоэффект);

– преобразователи электрических сигналов в механические перемещения и упругие волны, например в ультразвуковые колебания в пьезоэлектрических преобразователях (обратный пьезоэффект), что составляет основу акустоэлектроники — бурно развивающегося направления техники преобразования и обработки радиосигналов.

Наибольшее развитие за последнее время получили акустоэлектронные устройства, использующие поверхностные акустические волны (см. гл. 2, § 5).

Пьезоэффект наблюдается только в кристаллах, отвечающих определенным требованиям симметрии: он возможен только в кристаллах, не имеющих центра симметрии.

Характерным и практически очень важным пьезоэлектриком, используемым, в частности, для пьезорезонаторов и в акустоэлектронике, является **кварц** — α - SiO_2 . В α -кварце отсутствует центр симметрии. Каждый атом (ион Si^{4+}) кремния размещен внутри тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы кислорода (ионы O^{2-}), т. е. ион Si^{4+} окружен четырьмя ионами O^{2-} , а каждый ион кислорода O^{2-} имеет в качестве ближайших соседей два иона кремния Si^{4+} . На рис. 6.3, а показано расположение ионов кремния и кислорода: ионы кремния расположены в плоскости рисунка.

Симметрия кристалла в недеформированном состоянии определяется набором операций симметрии, после реализации которых структура совмещается с исходным состоянием. В структуре кварца SiO_2 такими операциями являются поворот вокруг оси Z_1 (т. е. вокруг направления $[0001]$) на 120° и последующее перемещение (трансляция) вдоль этого направления на $1/3$ периода решетки. Макроскопическая поляризация при этом отсутствует.

После деформации сжатием вдоль оси X положительный ион

Si^{4+} и отрицательный O^{2-} перемещаются в глубь ячейки (рис. 6.4). Винтовая ось Z_1 исчезает. В структуре остается одно геометрическое полярное направление, совпадающее с направлением приложенного поля механических напряжений. На плоскостях A и B возникают электрические заряды, формирующие диполь. При растяжении образуются заряды и соответственно диполи противоположного знака (см. рис. 6.4, б). Отсюда следует, что, во-первых, пьезоэффект анизотропен и, во-вторых, на пьезоэлектрические свойства влияет перемещение носителей заряда в пределах элементарной ячейки.

Аналогичные эффекты возникают и в пьезопроводниках с заметной долей ионной связи ($A_2^I B^{\text{VI}}$ — Li_2S ; $A^{\text{II}} B^{\text{VI}}$ — CdS , CdSe , ZnS , ZnO ; $A^{\text{III}} B^{\text{V}}$ — GaAs , InSb ...).

В полупроводниках (германий, кремний и др.) и полуметаллах (висмут, ...) под действием ультразвуковой волны изменяется ширина

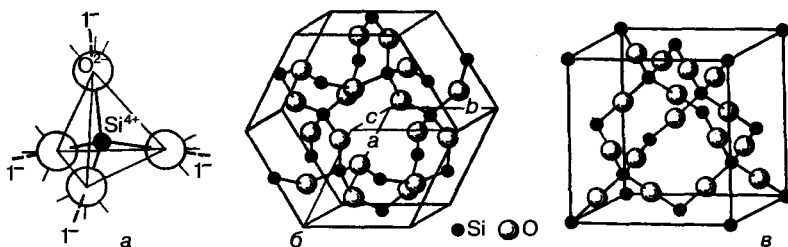


Рис. 6.3. Тетраэдры неупорядоченных сеток SiO_2 (а), структура кристаллического кварца (б) и кристобалита (в)

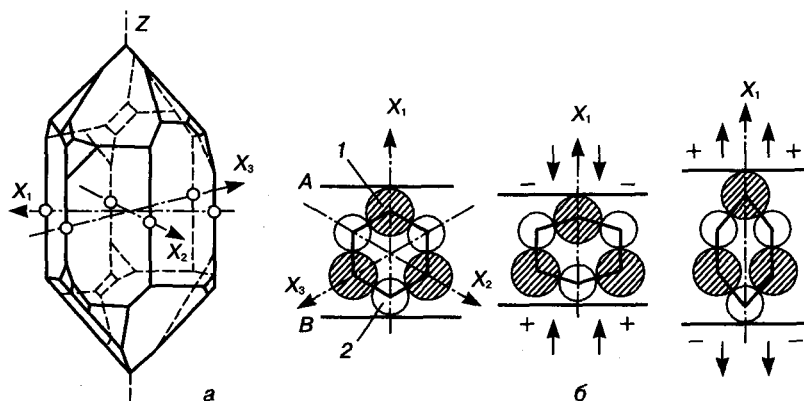


Рис. 6.4. Ограниченный кристалл кварца (а) и схема возникновения электрических диполей в элементарной ячейке кристалла (слева) в результате сжатия (в центре) и растяжения (справа) вдоль оси X_1 (б): 1 — атомы кислорода; 2 — кремния

запрещенной зоны, образуется градиент плотности зарядов, вызывающий появление электрического поля. Анизотропия пьезоэлектрических материалов приводит к тому, что электромеханические свойства являются тензорными величинами.

Количественно пьезоэффект характеризуется **пьезоконстантами** — коэффициентами пропорциональности между электрическими величинами (напряженность электрического поля E , поляризация P) и механическим напряжением σ . Пьезоконстанты — величины анизотропные. В общем случае $P = d\sigma$, где d — пьезоконстанта (пьезомодуль).

Для кристаллов разных типов пьезомодули сильно различаются (табл. 6.1). Пьезоэлектрические материалы применяются не только в виде монокристаллов, но и в поликристаллическом состоянии в виде спеченных порошков, так называемая **пьезокерамика**. Для использования анизотропности пьезоэлектрических свойств в пьезокерамике создается текстура с помощью прессования порошка в электрическом поле, обеспечивающем предварительную поляризацию.

Сегнетоэлектрики. Это диэлектрические фазы, обладающие в определенном интервале температур спонтанной (самопроизвольной) электрической поляризацией. Влияние температуры и внешнего электрического поля на поляризуемость сегнетоэлектриков аналогично

влиянию температуры и внешнего магнитного поля на намагниченность ферромагнетиков (см. гл. 2, § 6). Аналогичный физический смысл имеют понятия о доменах и их границах, температуре Кюри T_c , петле гистерезиса.

Как правило, неполярная фаза является более высокотемпературной, чем полярная.

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках (полярное состояние $\rightleftharpoons$ неполярное состояние) можно разделить на два больших класса: **фазовые переходы типа смещения** (сдвигового характера) и **фазовые переходы типа беспорядок—порядок**.

В первом случае выше T_c в кристалле существует неустойчивость одного из решеточных колебаний (так называемая мягкая мода). С понижением температуры частота этой моды понижается и при T_c стремится к нулю. В результате в точке фазового перехода происходит самопроизвольное смещение подрешеток кристалла, изменяющее его симметрию и восстанавливающее динамическую устойчивость. Это смещение приводит к спонтанной поляризованности P_c . Типичным примером сегнетоэлектриков, в которых реализуется фазовый переход типа смещения, являются вещества со структурой перовскита — титанат бария и его аналоги (табл. 6.2).

Переход типа беспорядок—порядок связан с тем, что структурные элементы кристалла (молекулы, ионы, радикалы) могут на-

Таблица 6.1. Значения пьезомодулей разных пьезоэлектрических материалов*

Пьезоэлектрик	$d_{ik} \cdot 10^{12}$, Кл/Н	$d_{ik}/\epsilon_{ij} \cdot 10^{12}$, Кл/Н	$d_{ik}/\sqrt{\epsilon_{ij}} \cdot 10^{12}$, Кл/Н	T_c , °С	Примечание
Монокристаллы					
Кварц	2,31 ⁽¹¹⁾	0,51	1,1	—	Срез 0° X
Сульфат лития	16,3 ⁽²²⁾	1,53	5,1	—	Срез 0° Y
Ниобат лития	16,2 ⁽²²⁾ /7,1 ⁽³³⁾	0,25 ⁽³³⁾ /0,19 ⁽²²⁾	2,4 ⁽³³⁾ /1,75 ⁽²²⁾	1210	Поляризован вдоль оси Z
Поликристаллы типа цирконат-титаната свинца					
ЦТВС-3	160—320	0,07/1,14	3,34/6,7	180	Поляризован вдоль оси наибольшей диэлектрической проницаемости
ЦТСНВ-1	200/430	0,09/0,20	4,26/9,2	250	То же

Примечание. Значения всех констант даны для 16—20 °С. d_{ik}/ϵ_{ij} , $d_{ik}/\sqrt{\epsilon_{ij}}$ — параметры приема. Цифры в скобках у значений d для монокристаллов определяют индексы соответствующих тензорных характеристик. Для пьезокерамик верхние значения имеют индексы (11) или (31), нижние — (33).

* Приводится по книге: Рез И. С., Поплавко Ю. М. Диэлектрики. — М.: Радио и связь, 1989. — 288 с.

ходиться в нескольких равновесных положениях, каждое из которых характерно своим дипольным моментом.

При высоких температурах энергия теплового движения превышает энергию диполь-дипольного взаимодействия. Диполи направлены неупорядоченно, суммарная поляризация равна нулю ($P_c = 0$).

С понижением температуры в области фазовых переходов возрастает роль диполь-дипольного взаимодействия, происходит спонтанное упорядочение полярных структурных элементов, возникает спонтанная поляризация ($P_c > 0$). Примером сегнетоэлектриков типа беспорядок—порядок являются сегнетова соль¹ и ее аналоги (табл. 6.3). Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ была первым материалом, у которого была обнаружена способность длитель-

ное время сохранять состояние электрической поляризации, отсюда само явление получило название сегнетоэлектричества, а соответствующие материалы стали называть сегнетоэлектриками.

Рассмотрим структуру и свойства сегнетоэлектриков на примере **титаната бария** BaTiO_3 . Химические связи в BaTiO_3 — ионно-ковалентные. Ширина запрещенной зоны составляет ~3 эВ. У титаната бария четыре полиморфные модификации. Высокотемпературная модификация имеет структуру типа перовскита (рис. 6.5) и не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Остальные три низкотемпературные модификации отличаются более низкой симметрией и являются сегнетоэлектриками. В структуре типа перовскита каждый атом титана (позиции которого в решетке обозначают как А) в качестве ближайших соседей имеет шесть атомов кислорода, каждый атом бария (позиции В) — четыре атома кислорода, а каждый атом кислорода — два атома титана. Атомы кислорода располагаются в вершинах правильных октаэдров, в центре которых находятся атомы титана.

Структуру BaTiO_3 можно представить и как плотнейшую кубическую упаковку, образованную ионами O^{2-} и Ba^{2+} , с близкими ионными радиусами, в части октаэдрических пустот которой размещены ионы Ti^{4+} . На элементарную ячейку перовскита приходится одна формульная единица BaTiO_3 , следовательно, на одну элементарную ячейку приходится четыре октаэдрических и восемь тетраэдрических пустот. BaTiO_3 подчиняется как правилу Музера—Пирсона, так и правилу нормальной валентности.

Рассмотренная структура свойственна BaTiO_3 при $T > 400$ К, при $T = 400$ К происходит фазовый переход, сопровождающийся тетрагональным искажением элементарной ячейки. Тетрагональная фаза устойчива в интервале температур 400—280 К, ниже 280 К возникает ромбическая фаза, которая устой-

Таблица 6.2. Сегнетоэлектрики типа смещения

Кристалл	Структура	T_c , °C	P_c , мкКл/см ²
Титанат бария (BaTiO_3)	Перовскит	130	30
Титанат свинца (PbTiO_3)	То же	490	60
Ниобат лития (LiNbO_3)	Близка к сильмениту	1200	15
Танталат лития (LiTaO_3)	То же	655	25
Сложные оксиды:			
PbBiNbO_6	Пирохлор	465	—
$\text{BiTi}_3\text{O}_{12}$	Слоистый перовскит	675	14

Таблица 6.3. Сегнетоэлектрики типа порядок—беспорядок

Кристалл	T_c , °C	P_c , мкКл/см ²
Сегнетова соль (СС)	-18, +24	0,25
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Литий аммоний тартрат (ЛАТ)	-167	0,22
Нитрат калия KNO_3	124, 110	6,3
Селенат калия K_2SeO_4	-180	—
Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-49	0,45

¹ Свойства сегнетовой соли были наиболее полно и всесторонне исследованы в СССР И. В. Курчатовым совместно с П. П. Кобеко в начале тридцатых годов. В настоящее время из-за низких механических свойств и низкой влагостойкости сегнетова соль утратила свое техническое значение. Очень интенсивно начали развиваться фундаментальные и прикладные работы по сегнетоэлектричеству после открытия Б. М. Вулом (1944 г.) сегнетоэлектрических свойств титаната бария BaTiO_3 (см. табл. 6.2). В 1963 г. впервые был синтезирован ниобат лития LiNbO_3 . Сегодня оба эти соединения относятся к наиболее важным пьезо- и сегнетоэлектрикам.

чива до 180 К. При ~180 К вновь наблюдается фазовый переход, связанный с образованием ромбоэдрической фазы. Схематично элементарные ячейки четырех полиморфных модификаций BaTiO_3 показаны на рис. 6.5, б.

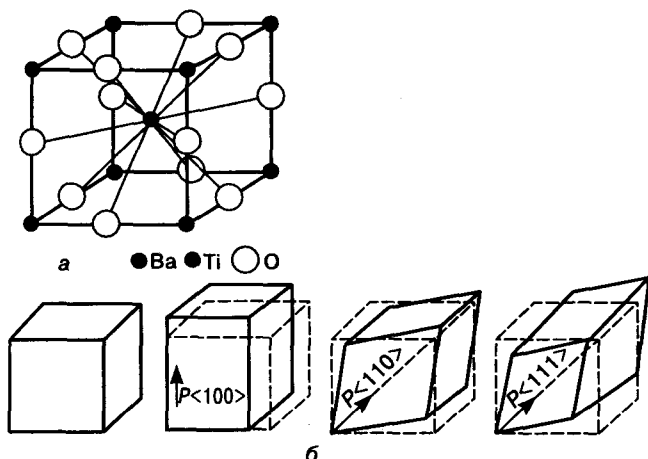


Рис. 6.5. Элементарная ячейка титаната бария (структура типа перовскита) (а) и полярные оси в элементарных ячейках различных полиморфных модификаций BaTiO_3 (б). Слева—направо: кубическая (стабильна выше 400 К), тетрагональная (280—400 К), ромбическая (180—280 К), ромбоэдрическая (ниже 180 К)

Сегнетоэлектрическими свойствами могут в общем случае обладать кристаллы, содержащие кислородные октаэдры, при этом внутри октаэдров размещаются катионы, имеющие малый ионный радиус и большой заряд. В BaTiO_3 «носителями» электрического момента являются титан-кислородные группы (TiO_6).

В низкотемпературных фазах ион титана смещается из центра элементарной ячейки, а следовательно, и из центра октаэдра TiO_6 , т. е. в низкотемпературных фазах связи $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$ становятся неравноценными. Это и приводит к эффекту спонтанной поляризации — возникновению в низкотемпературных фазах электрических диполей $\text{Ti}-\text{O}$, которые и являются носителями электрических моментов. В пределах домена диполи ориентированы параллельно друг другу.

Температура, при которой происходит переход BaTiO_3 в неполяризованное состояние (температура Кюри), равна 400 К, т. е. совпадает с температурой фазового перехода.

Кристаллы BaTiO_3 могут быть получены как одно-, так и многодоменными. Спонтанная поляризация происходит вдоль полярных осей (см. рис. 6.5, б), число эквивалентных осей спонтанной поляризации равно 6 ($\langle 100 \rangle$) в тетрагональной, 12 ($\langle 110 \rangle$) в ромбической и 8 ($\langle 111 \rangle$) в ромбоэдрической фазах. Большое число осей спонтанной поляризации приводит к сложным доменным структурам многодоменных кристаллов.

Величина спонтанной поляризации может быть оценена из сегнетоэлектрической петли гистерезиса. Измерения показали, что BaTiO_3 (тетрагональная фаза) при комнатной температуре имеет поляризацию насыщения (P_s) 0,26 Кл/м² (или 78000 эл.-ст. ед./см³).

Механизм возникновения сегнетоэлектрических свойств в BaTiO_3 еще не совсем ясен.

На рис. 6.6 приведена температурная зависимость самопроизвольной поляризации титаната бария. Исчезновение самопроизвольной поляризации при $T > T_c$ связано с возникновением centrosymmetric структуры (кубическая фаза).

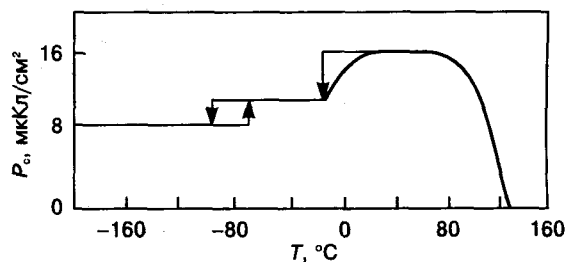


Рис. 6.6. Температурная зависимость спонтанной поляризации титаната бария (BaTiO_3)

Сегнетоэлектрическими свойствами обладает большое число (~500) соединений со структурой перовскита с общей формулой ABO_3 , у которых в качестве компонента В выступает переходный металл (SrTiO_3 , LiNbO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3)¹. Среди них выделяется своими свойствами ниобат калия (KNbO_3), у которого такое же чередование фаз при фазовых переходах, как и у титаната бария. Однако точки фазовых переходов, как и температура Кюри, смещены по сравнению с BaTiO_3 в область более высоких температур.

¹ Очевидно, существенную роль играет наличие у них не полностью заполненных электронных оболочек.

Связано это с энергетическими причинами: с большим искажением кристаллической решетки при фазовых переходах в KNbO_3 по сравнению с BaTiO_3 . Так, в низкотемпературной фазе смещение иона Nb^{5+} в центр октаэдра NbO_6 в KNbO_3 составляет 0,017 нм, а смещение иона Ti^{4+} в BaTiO_3 — 0,0125 нм.

В табл. 6.4 приведены для сравнения данные об изменении теплоты (ΔQ) и энтропии (ΔS) фазовых переходов в KNbO_3 и BaTiO_3 .

Таблица 6.4. Характеристики фазовых переходов в KNbO_3 и BaTiO_3 .

Фазовый переход	ΔQ , Дж/моль		ΔS , Дж/(моль · К)	
	KNbO_3	BaTiO_3	KNbO_3	BaTiO_3
Кубическая решетка → тетрагональная	796,10 ± 62,85	196,93 ± 209,50	1,27	0,50 ± 0,54
Тетрагональная решетка → ромбическая	356,15 ± 41,90	67,04 ± 108,94	0,71	0,25 ± 0,38
Ромбическая решетка → ромбоэдрическая	134,08 ± 20,95	33,52 ± 58,66	0,50	0,17 ± 0,29

При фазовых переходах как в BaTiO_3 , так и в KNbO_3 скачком изменяется ширина запрещенной зоны. Диэлектрические свойства этих соединений также подобны. С приближением к температуре Кюри значение ϵ резко возрастает.

Образование твердых растворов на основе сегнетоэлектриков позволяет создавать сегнетоэлектрические сплавы с заданными свойствами: значениями P_s , T_c , ϵ . Так, интересные электрооптические свойства (в частности, сильный электрооптический эффект) были открыты в твердых растворах, образованных соединениями KNbO_3 и KTaO_3 ($\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$). Наибольший интерес представляет твердый раствор состава $\text{KTa}_{0,65}\text{Nb}_{0,35}\text{O}_3$.

По приближенной оценке Г. А. Самсонова с сотрудниками, размеры радиусов ионов соединений и твердых растворов на их основе, которые могут кристаллизоваться в структуру перовскита, должны отвечать соотношению

$$\bar{R}_A + R_O = t\sqrt{2}(\bar{R}_B + R_O), \quad (6.1)$$

где t — так называемый толеранц-фактор, равный $0,08 \leq t \leq 1,05$; $\bar{R}_A$ — средний радиус катионов, находящихся в позициях А ($\bar{R}_A = \sum R_{A_i} y_{A_i}$, y_{A_i} — концентрация i -го иона в позиции А); $\bar{R}_B$ — средний радиус катионов, находящихся в позициях В ($\bar{R}_B = \sum R_{B_i} y_{B_i}$, y_{B_i} —

концентрация i -го иона в позиции В); R_O — ионный радиус кислорода.

На основе сегнетоэлектриков изготавливают пьезоэлементы, конденсаторы (благодаря большому значению ϵ), элементы памяти ЭВМ, приборы для управления лазерным излучением видимого и ближнего инфракрасного диапазона спектра и ряд других приборов. В целом сегнетоэлектрики образуют классы материалов (со структурой перовскита, псевдоиль-

менита и калийвольфрамовой бронзы), обладающие электрооптическим эффектом и оптически нелинейными свойствами. Резкое изменение проводимости вблизи фазового перехода в некоторых сегнетоэлектриках используется для контроля и измерения температур. В последнее время в различных областях техники находят широкое применение **позисторы** — полупроводниковые терморезисторы с большим положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС) в определенной узкой температурной области. Позисторы изготавливают из BaTiO_3 , легированного редкоземельными металлами (Ce, Sm, Gd, La), элементами V—VII групп (V, Nb, Sb, Ta, Bi, W, Re). Все легирующие примеси создают в титанате бария донорные уровни.

Электреты. Представляют собой диэлектрики, в которых остаточная поляризация, являясь метастабильной, сохраняется длительное время (многие месяцы и даже годы), и соответственно все это время сохраняются сильные постоянные электрические поля. Электреты являются электрическим аналогом постоянных магнитов. В отличие от них в обычных диэлектриках электрическая индукция и поляризация, индуцированные внешним электрическим полем, после выключения этого поля исчезают.

Сохранению высокой остаточной поляризации в электретах способствуют высо-

кое удельное электросопротивление ($\rho > 10^{11}$ Ом·см), высокие энергетические барьеры для переноса носителей заряда, наличие структурных дефектов («ловушек» для носителей).

Применение электретов основано на изменении их внутреннего электрического поля E под влиянием разных воздействий (рис. 6.7, а, б).

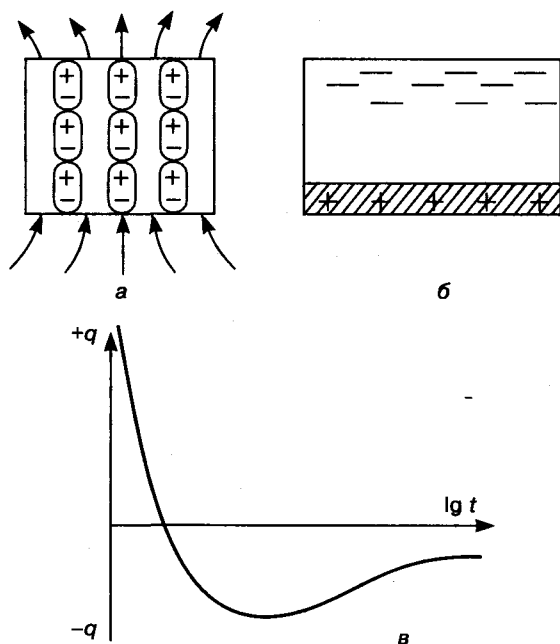


Рис. 6.7. Схемы механизма поляризации электретов: а — поляризация микродиполей; б — внедрение в диэлектрик электрического заряда; в — изменение во времени (t) заряда (q) на поверхности электрета

Обычно для создания электрета, кроме сильного электрического поля, применяют дополнительно какое-либо активизирующее воздействие. Его назначение — ускорить или усилить процесс поляризации. В зависимости от способа активизирующего воздействия (нагрев, освещение оптическим или γ -излучением, магнитное поле, механическое растяжение или сжатие и т. п.) различают соответственно термо-, фото-, радио-, магнито- и механоэлектреты.

Принцип активизирующего воздействия рассмотрим на примере **термоэлементов**. В этом случае диэлектрик нагревают в сильном электрическом поле и подвергают термостимулированной инжекции электронов с катода

и миграции электронов в глубь диэлектрика с помощью различных способов. В результате в диэлектрике создается пространственно разделенное накопление зарядов разного знака (поляризация). После этого во избежание деполяризации диэлектрик охлаждают, не выключая электрического поля («замораживают» поляризованность).

После цикла специальной температурной поляризации время релаксации увеличивается в миллионы раз, что способствует сохранению электрета в течение многих лет (И. С. Рез, Ю. М. Поплавко).

Но все же вследствие принципиальной нестабильности свойств электретов они постепенно изменяются во времени (рис. 6.7, в).

Электреты широко применяются как конденсаторы с управляемой емкостью в телефонной технике, микрофонах, датчиках давлений, сенсорных переключателях, для записи сигналов и изображений.

В качестве электретов используют различные керамические материалы (титанаты кальция — TiCaO_3 , стронция, сегнетокерамику, полимеры, аморфные воски и смолы и др.).

Частным случаем электретов являются **фотоэлектреты**. Они представляют собой высокофоточувствительные диэлектрики, но с малой темновой проводимостью ($\delta < 10^{-14}$ Ом·см).

Формирование электрического заряда зависит от электрического поля и освещенности. На освещенных участках фоточувствительного диэлектрика носители заряда освобождаются вследствие фотоэффекта, на теневых участках носители заряда оседают как на ловушках и образуют локальные заряды.

После выключения освещения вблизи поверхности фотоэлемента остается изображение. Его можно проявить осаждением красящим порошком, частицы его притягиваются к заряженным участкам фотоэлектрета электростатическими силами. Материалами для таких фотоэлектретов служат соли, окись цинка, сульфиды и селениды цинка и другие вещества, позволяющие получать проявленные пластины.

В качестве фотоэлектретов могут также применяться мелкие поликристаллы и крис-

таллы серы, антрацена, нафталина и др. Электрофоточувствительная проводящая пластина покрывается тонким слоем фотоэлектрета, предварительно заряженного в темноте коронным разрядом. На пластину проецируется изображение. Из-за высокого электросопротивления (малой темновой проводимости) самозаряды электрета сохраняются довольно долго. В освещенных местах заряды релаксируют, создавая скрытые электрические изображения, которые затем с помощью пигментных порошков переносятся на бумагу.

Фотоэлектреты широко используются в современных копировальных устройствах, в ксерографии, в сухой фотографии вообще.

Пироэлектрики. К ним относятся диэлектрики, в которых при определенных условиях возникает так называемый **пироэлектрический эффект**, заключающийся в появлении на поверхности полярного диэлектрика электрических зарядов. Величина этих зарядов существенно изменяется при изменении температуры.

Такой эффект возможен в диэлектриках, обладающих спонтанной поляризацией при условии, что при постоянной температуре эта поляризация скомпенсирована зарядом, оседающим на поверхности такого диэлектрика. Механизм явления следующий: изменение температуры изменяет интенсивность теплового движения частиц, ориентацию полярных молекул (ионов) и расстояние между атомами полярного кристалла. В результате изменяется спонтанная поляризованность и на по-

верхности диэлектрика возникают нескомпенсированные электрические заряды.

На рис. 6.8 показано модельное представление механизма пироэлектрического эффекта на примере одномерного полярного кристалла. Последний состоит из цепочки диполей (показаны стрелками), каждый из которых обладает спонтанным электрическим моментом. В отсутствие теплового движения ($T \rightarrow 0$) все диполи ориентированы одинаково, и спонтанная поляризуемость максимальна. С повышением температуры ориентировка диполей разупорядочивается за счет теплового движения и термического расширения кристалла. Спонтанная поляризованность уменьшается. Обычно наблюдается не сама спонтанная поляризация (которая компенсируется поверхностными зарядами), а ее изменение ΔP_c при быстром изменении температуры (см. рис. 6.8, б).

Пироэлектрические свойства наблюдаются у монокристаллов или текстурированных поликристаллов, характерных тем, что они могут обладать постоянной поляризацией и в отсутствие внешнего воздействия. К таким пироэлектрикам относятся кристаллы, симметрия которых принадлежит к одному из следующих десяти классов: 1, 2, 3, 4, m , $2mm$, $3m$, $4mm$, $6mm$, 222 ¹.

В замкнутой цепи пироэлектрика возникает электрический ток величиной

$$i_p = sp \frac{dT}{dt}, \quad (6.2)$$

где s — площадь поверхности пироэлектрика; p — пироэлектрический коэффициент, равный $p = dP_c/dT$ и характеризующий температурную зависимость спонтанной поляризации P_c ; τ — скорость изменения температуры. Существенной особенностью пироэлектрического коэффициента является то, что он нелинейно зависит от температуры, резко возрастающая по мере приближения к температуре фазового перехода T_c (температура Кюри):

$$p = \frac{A}{2\sqrt{T_c - T}}, \quad (6.3)$$

где A — некоторая константа материала.

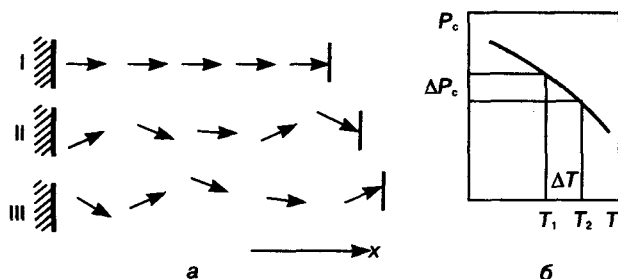


Рис. 6.8. Схема механизма пироэлектрического эффекта (а) и изменение P_c с температурой (б):
I — $T = 0$; II — $T_1 > 0$; III — $T_2 > T_1$

¹ Напомним смысл символов: цифры впереди означают тип оси симметрии; m — плоскость симметрии; mm — две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии; 222 — три оси симметрии второго порядка.

Поэтому наиболее эффективные пироэлектрики — сегнетоэлектрики, температура Кюри которых близка к комнатной. О том, насколько большим может быть этот пироэффект, можно судить по следующему примеру. На пластине кристалла турмалина (минерала из группы борсодержащих алюмосиликатов с приблизительной формулой $\{NaCa(R, Al)_6[Si_6Al_3B_3(O, OH)_3]\}$, где R — Mg, Fe, Mn, Li толщиной 1 мм при изменении температуры на 10 К возникает электрическое поле порядка 1 кВ.

Подчеркнем, что пироэлектрики — это только те из сегнетоэлектриков, у которых спонтанная поляризация не может изменяться под влиянием внешнего электрического поля. Таким образом, каждый пироэлектрик является сегнетоэлектриком, но не каждый сегнетоэлектрик является пироэлектриком.

Пироэлектрики характеризуются низким коэффициентом шумов, возможностью обнаружения и индикации излучений на частотах 10^{10} — 10^{20} Гц (т. е. от сантиметровых волн до γ -лучей) в диапазоне мощностей излучения от 10^{-5} до 10^9 Вт очень малой длительности импульсов (10^{-5} — 10^{-10} с). Они обладают не только высоким пироэлектрическим коэффициентом, но и низкой диэлектрической проницаемостью (она определяет емкость пироэлемента и величину возникающего пиросигнала).

Применение пироэлектриков весьма широко. Они используются: 1) в качестве приемников теплового и электромагнитного излучений, не требующих в отличие от полупроводниковых приемников специального охлаждения и отличающихся низким коэффициентом шумов и широким спектральным диапазоном; 2) в качестве преобразователей изображения (тепловидение) и энергии; 3) для из-

мерения тепловых характеристик (температура, теплоемкость, теплопроводность).

Важнейшими пироэлектриками являются следующие сегнетоэлектрики: триглицинсульфат титаната бария и свинца, ниобат и танталат лития, керамические титанат свинца и цирконат-танталат свинца, соединения $A^{II}B^{VI}$ с решеткой вюрцита (типа CdS), пленочные полимеры и др.

Взаимосвязь упругих (механических), тепловых и электрических свойств полярных диэлектриков схематически показана на рис. 6.9 в виде двух треугольников, вершины которых соответствуют тепловым (ΔQ и ΔT), электрическим (P_i , ϵ_0 , χ , E_i) и механическим параметрам. Линии, соединяющие вершины внутренних и внешних треугольников, характеризуют тепловые, электрические и механические взаимодействия;

стороны треугольников отражают эффекты, вызываемые тепловыми, электрическими и механическими изменениями.

Линия C символизирует тепловые параметры диэлектрика, связанные соотношением $\Delta Q = C\Delta T$ (здесь ΔQ — изменение теплосодержания; C — теплоемкость; ΔT — изменение температуры); линия $\epsilon_0\chi_{ij}$ — электрические параметры, определяемые соотношением $P_i = \epsilon_0\chi_{ij}E_j$ (где P_i — индуцированная поляризация; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; χ_{ij} — тензор

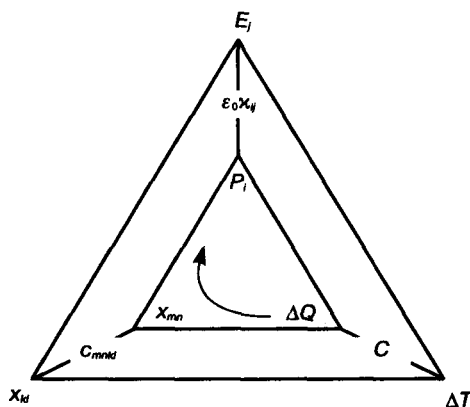


Рис. 6.9. Диаграмма связей тепловых (ΔT , ΔQ), электрических (P_i , E_i) и механических (X_{ij} , X_{mn}) свойств полярного диэлектрика, показывающая девять возможных эффектов

диэлектрической восприимчивости; E_j — напряженность внутреннего электрического поля); линия c_{mnkl} — механические параметры, связанные законом Гука $X = sx$ (здесь X — упругие напряжения; x — деформация; s — тензор упругой жесткости).

Горизонтальные стороны треугольников относятся к термоупругим явлениям, левые стороны — к электромеханическим¹, правые — к электротепловым эффектам.

¹ Напомним, что если первичными являются механические деформации, а вторичными — появление электрического поля, то имеет место прямой пьезоэффект; если источником первичного возмущения является электрическое поле, а вторичным — механическая деформация, — обратный пьезоэффект.

§ 4. Ферриты

Ферриты — специфический класс активных диэлектриков, сочетающих высокое электросопротивление с магнитными свойствами. Ферриты составляют очень большую группу магнитных материалов со структурой ионных кристаллов, которые относятся к обширному классу не полностью скомпенсированных антиферромагнетиков. Эти материалы являются химическими соединениями оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов (МО).

Общая химическая формула ферритов может быть представлена в виде $(M_2^{k+}O_2^{2-})_m \times (\text{Fe}_2\text{O}_3)_n$, где M обозначает один или сочетание нескольких металлов, чьи оксиды входят в состав феррита; k — валентность металла; m и n — целые числа.

Ион M , называемый характеристическим, определяет общее название феррита. Кристаллическая структура и свойства ферритов обусловлены природой характеристического металла.

Если в качестве характеристического используют двухвалентные металлы M^{2+} (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.), то образуется феррит со структурой, аналогичной структуре природного минерала — шпинели ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). **Ферриты-шпинели** имеют общую формулу $M^{2+}O^{2-} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ или $M\text{Fe}_2\text{O}_4$. В этом случае $k = 2$, $m = 1$, $n = 1$.

Если M — трехвалентный редкоземельный элемент (Y^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} и т. д.), то получается феррит со структурой природного минерала — граната $\text{Gd}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Общая формула **ферритов-гранатов** имеет вид $3M_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ или $M_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. В этом случае $k = 3$, $m = 6$, $n = 5$.

Третья группа ферритов, так называемые **гексаферриты**, обладает гексагональной структурой. Их общая формула может быть записана как $[(\text{Ba} + M)^{k+}O_k^{2-}]_{m/2} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_n$. В этом случае $k = 2$; m — в зависимости от состава меняется от 1 до 10, а n — от 6 до 14. В качестве M могут использоваться Mn , Ni , Co , Zn и т. д.

Важнейшей особенностью ферритов по сравнению с металлическими магнитами является их очень высокое удельное электросопротивление ($\sim 1 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ и более). Это позволяет резко сократить потери на вихревые токи (токи Фуко), которые исключительно велики в СВЧ-диапазоне, и тем самым уменьшить тепловыделение. Это существенно из экономических соображений, если учесть все большие объемы применения магнитных материалов в СВЧ-технике. Очень важно и то, что малое выделение тепла облегчает задачу миниатюризации устройств, содержащих магнитные элементы.

Наиболее многочисленна широко используемая группа ферритов-шпинелей. К ней относятся соединения на основе марганцевого феррита MnFe_2O_4 (в которых часть ионов Mn заменена одним или несколькими из ионов — Mg , Zn , Cu , Ni и др.), а также никелевого NiFe_2O_4 (Zn , Mg , Co и др.), литиевого $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Mn , Mn-Mg , Ni и др.) и магниевое MgFe_2O_4 (Cu , Zn , Al) ферритов. Эти ферриты могут обладать широким диапазоном магнитных параметров, таких как магнитная проницаемость μ , коэрцитивная сила H_c , магнитные потери P , форма петли гистерезиса. Большинство этих свойств очень чувствительны к характеру микроструктуры и структурным несовершенствам (см. ниже). Они получили наибольшее распространение в различных радиоэлектронных устройствах, в запоминающих устройствах ЭВМ и др.¹

В кристаллической решетке ферритов-шпинелей (рис. 6.10, а) анионы (ионы кислорода) образуют плотнейшую кубическую упаковку (ГЦК), а катионы (ионы двухвалентного металла и ионы трехвалентного железа) размещаются в окта- и тетраэдрических пустотах, заполняя их лишь частично. На элементарную ячейку приходится 8 формульных единиц, т. е. она содержит 32 иона кислорода, 16 ионов трехвалентного железа и 8 ионов двухвалентного металла. На одну элементарную ячейку приходится 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустоты; катионы занимают 8 тетраэдрических позиций (или 1/8 от их

¹ Вместе с тем необходимо учитывать, что по своей магнитной мощности (B_r , H_c) ферриты уступают ферромагнетикам и это ограничивает их применение как мощных постоянных магнитов.

общего числа) и 16 октаэдрических (или 1/2 от общего числа).

Тетраэдрические позиции называют *A*-положениями (они образуют *A*-подрешетку), а октаэдрические — *B*-положениями (*B*-подрешетка) (рис. 6.10, б). С учетом позиций, занимаемых катионами, общая формула соединения со структурой шпинели записывается так: $A[B_2]O_4$ или $B[AB]O_4$. В квадратных скобках обозначаются катионы, находящиеся в *B*-позициях.

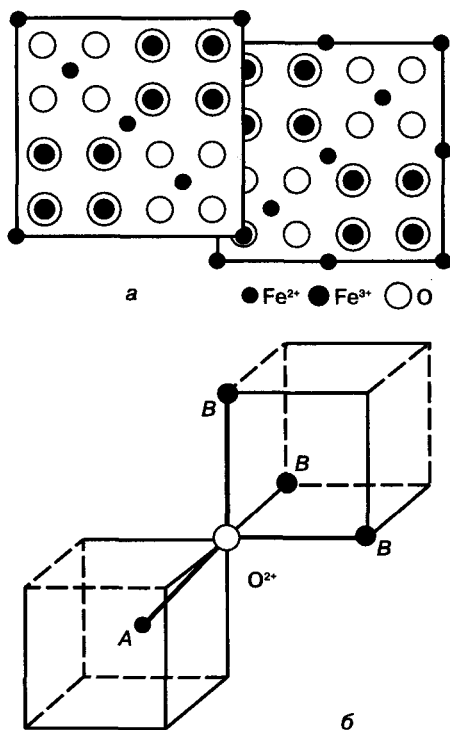


Рис. 6.10. Решетка шпинели (тип Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$; ячейка разрезана по вертикали пополам и нижняя половина смещена) (а) и позиции *A* и *B* в решетке шпинели (б)

Подтверждением принадлежности ферритов к диэлектрикам помимо высокого удельного электросопротивления является также высокое значение их диэлектрической проницаемости ϵ . При комнатной температуре и частотах порядка 10^2 — 10^3 Гц значение ϵ у разных ферритов колеблется от нескольких десятков до 10^6 и более. С повышением частоты

это значение заметно падает. Определяющее влияние на диэлектрические свойства ферритов оказывают двухвалентные ионы железа, которые также обуславливают величину электропроводности ферритов σ . Между зависимостью σ и ϵ от концентрации двухвалентных ионов железа существует очень четкая корреляция.

Наиболее вероятным механизмом, ответственным за образование электрических диполей и диэлектрическую проницаемость в ферритах, является, видимо, следующий. Тепловые флуктуации могут вызывать отрыв электронов на несколько межатомных расстояний от плюс-центров (катионов или анионных вакансий), т. е. порождать диполи. Чем больше в феррите плюс-центров и слабосвязанных электронов, тем больше число электрических диполей и величина ϵ . Под воздействием кулоновского взаимодействия электроны возвращаются к плюс-центрам. Таким образом, при данных условиях устанавливается динамическое равновесие. При очень высоких частотах возможны и другие механизмы поляризации, характерной для диэлектриков.

§ 5. Материалы твердотельных оптических квантовых генераторов

Диэлектрические соединения, используемые в качестве активной среды лазеров¹ — оптических квантовых генераторов (ОКГ), имеют своим основным назначением генерацию когерентного оптического излучения высокой мощности.

Изложению принципиальных основ механизма действия лазеров предпослём простейший случай поглощения и испускания энергии (фотонов) в системе с двумя уровнями E_1 и E_2 ($E_2 > E_1$).

Переход электронов между этими уровнями в зависимости от направления перехода сопровождается поглощением (при $E_1 > E_2$) или излучением (при $E_2 > E_1$) фотона $h\nu = \pm(E_1 - E_2)$.

Под влиянием внешнего воздействия (освещения сильным источником света) электрон с нижнего уровня E_1 перебрасывается на бо-

¹ Термин «лазер» происходит из сочетания первых букв английского выражения «Light amplification by stimulated emission of radiation» — laser.

лее высокий уровень E_2 (возбуждение атома) с поглощением энергии. После этого происходит спонтанный переход электрона в обратном направлении (на уровень E_1), что должно сопровождаться выделением кванта света. Однако при равновесной населенности электронов на уровнях 1 и 2 количество поглощенных и излученных фотонов будет одинаково $N_1 = N_2$. Для того, чтобы испускаемое излучение N_2 превысило поглощаемое N_1 , должно быть соблюдено соотношение

$$N_2 > \frac{g_1}{g_2} N_1, \quad (6.4)$$

где g_1 и g_2 — плотности состояний на уровнях 1 и 2.

Это требование может быть реализовано, если в результате внешнего воздействия система будет выведена из равновесия и заселенность высокотемпературного уровня окажется больше равновесной, т. е. больше N_1 .

Такая ситуация может быть реализована за счет инверсной населенности на промежуточном уровне. Для этого система должна иметь хотя бы еще один уровень энергии E_3 . Одним из основных и практически используемых способов является введение в активную среду (т. е. в ионный кристалл) примеси замещения — так называемый **активатор** с не полностью заполненными валентными уровнями (рис. 6.11).

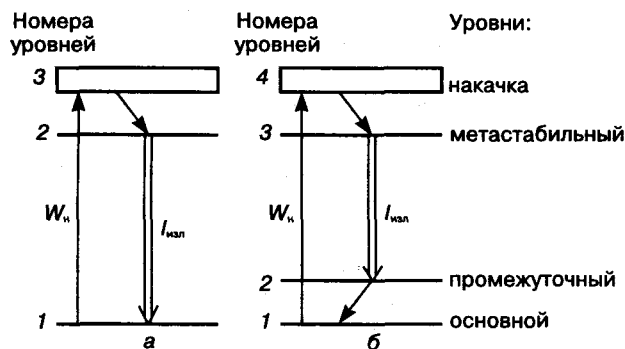


Рис. 6.11. Схемы переходов в трех- (а) и четырех-уровневых (б) оптических квантовых генераторах. Одинарные стрелки — безызлучательные переходы, двойные — излучательные переходы. W_n — скорость накачки

Наиболее подходящими активаторами являются ионы переходных металлов, у которых при незаполненной $3d$ -оболочке заполняется оболочка $4s$, а также редкоземельные металлы (лантаноиды), в которых недостроенной является оболочка $4f$ при достроенной $5s^2$ и $5p^2$.

Примесь должна обладать несколькими подуровнями валентных электронов, в том числе не полностью заполненными. За счет более слабого взаимодействия внешних электронов с электрическим полем кристаллической решетки (активность среды), примесные ионы переходных металлов оказываются более предпочтительными.

Тогда процессы, приводящие к испусканию лазером мощного оптического излучения, сводятся к следующему.

Вначале с помощью сильного источника света, например, ксеноновой лампы осуществляется перевод активатора с уровня 1 на уровень 3 (так называемая **накачка**). Затем с этого уровня валентные электроны спонтанно безызлучательно переходят на нижележащий метастабильный уровень 2. При этом испускаются не фотоны, а фононы, несколько разогревающие рабочее тело. Время жизни на этом уровне относительно велико. Так, для ионов хрома Cr^{3+} в среде Al_2O_3 время жизни на уровне 2 составляет 10^{-3} с, вместо 10^{-6} с на уровне 3. В результате на уровне 2 происходит накопление валентных электронов — так называемая **инверсия населенностей**, часть электронов с уровня 2 возвращается на свой стабильный уровень. Этот переход является основным. Он сопровождается когерентным излучением (испусканием фотонов).

Таким образом, в диэлектрических ОКГ возбуждаются не атомы основного соединения, а атомы растворенных в нем примесей.

Сказанное делает понятными основные требования к диэлектрическим соединениям. В них должны растворяться по принципу замещения атомы активатора (их атомные радиусы не должны сильно различаться), они должны обладать небольшим коэффициентом термического расширения, хорошей лучевой стойкостью и высокой теплопроводностью¹. Эффективное уп-

¹ В учебнике не рассматриваются технологические требования к выращиванию диэлектрических соединений (активной среды ОКГ).

равление лазерным излучением достигается с помощью кристаллов, обладающих электрооптическим эффектом и оптическими нелинейными свойствами, а также путем подбора соответствующей примеси-активатора.

Большой интерес представляют многочисленные сегнетоэлектрические кристаллы — ниобаты и танталаты щелочно-земельных металлов, имеющие структуру перовскита, и другие, в частности ниобат калия KNbO_3 , ниобат-танталат калия $\text{K}(\text{NbTa})\text{O}_3$.

Помимо кислородных соединений, в качестве активных сред ОКГ используются также фтористые соединения II, III и других групп.

Общее количество соединений, применяемых для этих целей, очень велико. Даже краткое рассмотрение их в рамках учебника невозможно.

Лазеры очень широко применяются в самых различных областях: в технологии сварки и резки металлов; в медицине — хирургии, при лечении глазных и других заболеваний, требующих локального лучевого воздействия; оптической локации и связи; голографии; высокоскоростной фотографии; для исследования термоядерной плазмы и многих других.

Рассмотрим подробнее действие ОКГ на основе диэлектрического соединения на примере кристалла рубина (рис. 6.12, а) — разновидности корунда Al_2O_3 с примесью трехвалентных

ионов хрома (от 0,05 до 0,5 % Cr^{3+}), занимающих позиции замещения в подрешетке алюминия. Ионы хрома ответственны за розовый цвет рубина. (Корунд, содержащий в качестве примеси ионы титана и отличающийся сине-фиолетовым цветом, называют сапфиром).

Структура рубина (корунда) — ромбоэдрически деформированная структура NaCl , в которой ионы натрия или хлора замещены группой Al_2O_3 . Двухвалентные ионы кислорода O^{2-} образуют близкую к плотнейшей гексагональную упаковку, в которой две трети октаэдрических пустот заполнены ионами алюминия (Al^{3+}), лежащими в направлении $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Схема чередования слоев алюминия (хрома) и кислорода вдоль главной оси симметрии показана на рис. 6.12, б.

Между слоями кислорода (анион) и алюминия (катион) существует сильное электростатическое притяжение, определяющее высокую твердость корунда и рубина: твердость по шкале Мооса равна 9.

Разница в размерах ионных радиусов хрома и алюминия (0,065 и 0,057 нм соответственно) приводит при замещении части ионов алюминия хромом к возникновению напряжений в решетке и некоторому изменению октаэдрической координации ионов хрома, что влияет на энергетический спектр состояний E_3 , E_2 и E_1 и обуславливает предельно допустимую концентрацию хрома.

Поскольку излучение ОКГ связано с переходами между энергетическими уровнями примеси, то именно тип примеси (активатора) в основном определяет спектр излучения лазера. Так, ионы хрома Cr^{3+} независимо от типа диэлектрического соединения, в котором они растворены, дают излучение на длине волны 0,694 нм, ионы неодима Nd^{3+} — 1,06 нм, ионы диспрозия Dy^{2+} — 2,36 нм и т. д.

Примесь должна быть донорного типа и создавать несколько разрешенных уровней в запрещенной зоне диэлектрика (**глубокая примесь**).

Ионы хрома создают несколько энергетических уровней. Они отличаются от уровней энергии в свободных атомах хрома из-за возмущающего действия внутрикристаллического поля, создаваемого ионами диэлектрика.

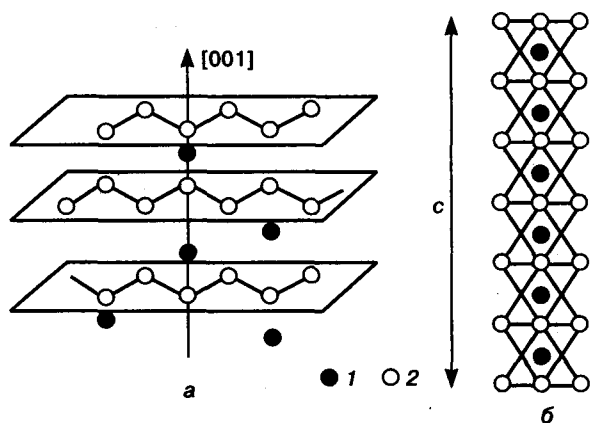


Рис. 6.12. Расположение ионов алюминия (1) и кислорода (2) в решетке корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и взаиморасположение атомов алюминия (хрома) (1) и кислорода (2) в решетке корунда (б). Светлые кружки (2) лежат в плоскости чертежа, черные (1) — под плоскостью

В рубине эти уровни расщепляются в полосы, тем более широкие, чем выше энергия уровней. Невозбужденному состоянию атомов хрома соответствует уровень E_1 , возбужденному — E_2 и E_3 . При возбуждении внешним воздействием ионы хрома из состояния E_1 переходят в состояние E_3 , образующее широкую полосу (см. рис. 6.11). Переход в стабильное состояние осуществляется в две стадии: вначале безызлучательным переходом (с выделением тепла) на метастабильный уровень E_2 , приводящим к инверсии населенностей на этих уровнях, а затем излучательным переходом с уровня E_2 на уровень E_1 . Этот последний переход и сопровождается *люминесценцией*. Время жизни составляет на уровне E_3 10^{-9} с, а на уровне E_2 $\sim 10^{-3}$ с (т. е. на 6 порядков больше), что и обеспечивает накопление электронов на уровне E_2 и создание инверсии населенностей, необходимой для генерации мощного индуцированного излучения.

Важно, чтобы линии (спектр) люминесценции были как можно менее размытыми. Сказанное объясняет требования, предъявляемые к матричным диэлектрическим кристаллам — активной среде. Они должны быть, прежде всего, совершенно прозрачными по отношению к падающему излучению и обладать хорошей теплопроводностью. При несоблюдении этого условия будет иметь место поглощение излучения кристаллом и нежелательный его разогрев. Дефектность структуры вызывает неоднородность воздействия электрического поля матрицы на атомы активатора и размытие энергетических полос. Для обеспечения нужного качества обработки поверхности, устойчивости в разных средах и при температурных колебаниях диэлектрики должны обладать высокой твердостью, термической и химической стойкостью (см. гл. 20).

§ 6. Пассивные диэлектрики

Диэлектрические соединения, играющие роль пассивных диэлектриков, широко используются в электронике в качестве изоляционных покрытий, а также подложечных материалов в технологии изготовления приборов и интегральных схем.

Для изоляционных целей диэлектрические соединения применяются, как правило, в аморфном состоянии, получаемом осаждением или взаимодействием поверхности полупроводника с газовой фазой. Материалами подложек в эпитаксиальной технологии служат монокристаллические пластины соединений, в первую очередь сапфир α - Al_2O_3 или алмаз.

Основными требованиями, предъявляемыми к пассивным диэлектрикам этого назначения, являются:

1. Высокое электросопротивление (большая ширина запрещенной зоны).
2. Хорошая адгезия с материалом активных слоев во избежание отслаивания.
3. Высокая теплопроводность для отвода тепла, выделяющегося при работе устройств (особенно важно для подложечных материалов).
4. Стабильность фазового состояния и химического состава. Это требование обусловлено тем, что резкий градиент химического состава подложки или изолирующих покрытий с материалом активных примыкающих слоев стимулирует взаимную диффузию. Наличие границ зерен (если один из слоев является поликристаллическим) и макронапряжений в многослойных композициях может дополнительно ускорять диффузию. Вызванные этими процессами изменения химического и фазового состояния в локальных объемах композиций могут повлечь за собой недопустимые для работы устройств последствия. Пример такого негативного эффекта для случая трехслойной композиции Si-монокристаллический— SiO_2 -аморфный—Si-поликристаллический рассмотрен в гл. 22.

Диоксид кремния. Кристаллический диоксид кремния (SiO_2), как и основная часть диэлектрических фаз, характерен большим количеством полиморфных модификаций, из которых собственно поляризующимся диэлектриком является только самая низкотемпературная модификация — α -кварц.

При неизменном (атмосферном) давлении известно шесть модификаций диоксида кремния: α - и β -кварц, α - и β -тридимит, α - и β -кристобалит. Полиморфные превращения совершаются при нагреве вблизи следующих температур:



Реально превращения происходят в интервале температур. Это в основном связано со значительными объемными изменениями, сопровождающими подобные превращения. Удельные объемы разных модификаций SiO_2 приведены в табл. 6.5.

Основным элементом структуры для всех модификаций SiO_2 является кремний-кислородный тетраэдр $(\text{SiO}_4)^{4-}$, у которого атомы кислорода размещены в вершинах тетраэдра, а атом кремния — в его центре (см. рис. 6.3, а). Различные модификации SiO_2 отличаются разным характером взаиморасположения тетраэдров. Данные о кристаллической структуре модификаций SiO_2 приведены в табл. 6.5.

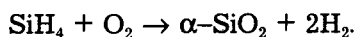
Основное диэлектрическое соединение кварца — $\alpha\text{-SiO}_2$. Его удельное электросопротивление составляет 10^{15} — 10^{16} Ом · см. Кремний-кислородные тетраэдры соединяются вершинами, образуя спирали в объеме кварца. Угол связи вместо $109^\circ 28'$ в идеальном тетраэдре колеблется в пределах $108,8$ — $110,3^\circ$. Свойства и структура кристаллического кварца описаны выше в разделе о пьезоэлектриках.

По данным ряда авторов, α -кварц образует большое количество модификаций, в число которых входит и аморфный SiO_2 , используемый как основное изоляционное покрытие в кремниевой электронике, в частности в интегральных схемах.

Структуру кварца пронизывают каналы, имеющие размер в поперечнике в несколько десятых нанометра, по которым легко может

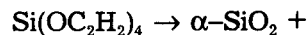
диффундировать кислород. Состав аморфных пленок отвечает составу SiO_{2-x} , т. е. всегда содержит вакансии по кислороду. Образование диэлектрического покрытия на кремнии термическим окислением кремния в сухом или влажном кислороде происходит путем диффузии кислорода из внешней среды через слой образовавшегося окисла. Таким образом, пленка SiO_{2-x} утолщается за счет образования новых слоев диоксида на его границе с кремнием. Значение x переменено по толщине слоя: от 1,5 нм у границы с чистым кремнием до 0 на внешней границе.

Для получения аморфного $\alpha\text{-SiO}_2$ используют также осаждение его из газовой фазы. Пленки, выращиваемые при низких температурах ($< 500^\circ\text{C}$), формируются за счет реакции между силаном и кислородом:



Низкая температура осаждения позволяет наносить пленки $\alpha\text{-SiO}_2$ поверх алюминиевой металлизации, на поверхность готовых приборов.

При более высоких температурах (650 — 750°C) $\alpha\text{-SiO}_2$ получают в газофазных реакторах при пониженном давлении разложением тетраэтоксисилана:



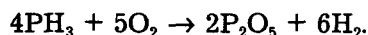
+ побочные органические соединения.

Аморфные пленки $\alpha\text{-SiO}_2$ часто получают легированными. Это осуществляется добав-

Таблица 6.5. Важнейшие характеристики различных модификаций SiO_2

Модификация	Тип решетки	Периоды решетки, нм			Удельный объем, см ³ /г	E_g при 300 К, эВ	Угол между связями Si—O—Si, угл. град
		a	b	c			
α -кварц	Тригональная	0,4913	—	0,5405	0,3766	8	143—147
β -кварц	Гексагональная	0,501	—	0,547	0,3992	—	146—155
α -тридимит	—	—	—	—	0,4345	—	—
β -тридимит	Гексагональная	0,504	—	0,824	0,4430	—	180
α -кристаллит	Тетрагональная	0,497	—	0,693	0,4300	—	150
β -кристаллит	Кубическая	0,713	—	—	0,4480	—	80
Аморфный SiO_2	—	—	—	—	0,4510	—	~144
Расплав	—	—	—	—	0,4525	—	—

лением в газовую смесь небольшого количества гидридов (фосфина, арсина и др.). Так, при легировании фосфором используют следующую реакцию:



Аморфный $\alpha\text{-SiO}_2$ термически очень устойчив, что обусловлено большим объемным эффектом, сопровождающим кристаллизацию $\alpha\text{-SiO}_2$ с образованием α -кварца (см. табл. 6.5). Это важно в связи с тем, что такая кристаллизация вызывает большие напряжения в пленке и ее растрескивание. Включения кварца в $\alpha\text{-SiO}_2$ ухудшают его изоляционные свойства.

Нежелательной особенностью $\alpha\text{-SiO}_2$ на кремнии является то, что из-за разницы в коэффициентах термического расширения с кремнием (КТР кремния в 3–6 раз меньше КТР $\alpha\text{-SiO}_2$) пленки $\alpha\text{-SiO}_2$ находятся в упруго сжатом состоянии. При нагревах это может вызвать образование дислокаций в кремнии и разрушение пленок $\alpha\text{-SiO}_2$.

Нитрид кремния Si_3N_4 . Это перспективный пассивный диэлектрик, используемый в тех же целях, что и $\alpha\text{-SiO}_2$ в аморфном состоянии. Сравнительные данные о физико-химических свойствах основных пассивных пленок Si_3N_4 , применяемых в электронике, приведены в гл. 22.

Кристаллический Si_3N_4 может находиться в двух полиморфных модификациях: более изученный низкотемпературный $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, стабильный до 1150–1350 °С, и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, стабильный выше этой температуры. Решетка $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ гексагональная ($a = 0,7753$ нм, $c = 0,5618$ нм). $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, вероятно, обладает решеткой того же типа, но с другими периодами. В поведении и структуре этих модификаций многое еще неясно. Так, высокотемпературная β -фаза часто встречается в пленках после термообработки при температурах 900–1350 °С в виде микрокристалликов в смеси с α -фазой.

Аморфный нитрид кремния используют для пассивирования поверхности полупроводниковых приборов на кремниевых подложках. Он надежно защищает прибор от диффузии молекул воды и ионов натрия, которые могут

вызвать коррозию металлизации интегральных схем и нестабильность их электрических характеристик. В отличие от пленок $\alpha\text{-SiO}_2$, пленки $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ находятся в упруго растянутом состоянии (это следует из сравнения КТР кремния и пленок $\alpha\text{-SiO}_2$ и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$).

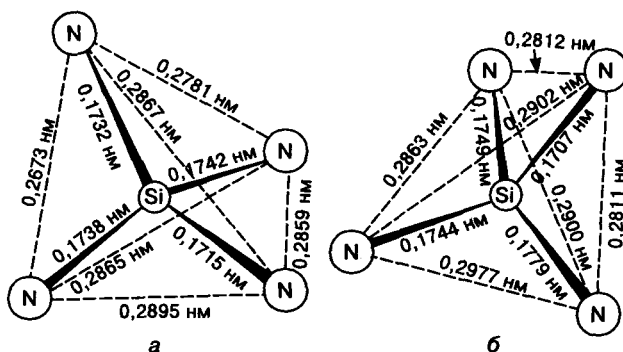
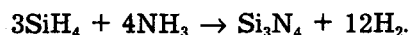


Рис. 6.13. Два типа тетраэдрических групп в Si_3N_4 : а — $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; б — $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

У α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ решетка построена из искаженных тетраэдров Si_3N_4 (рис. 6.13). Имеет место большой разброс в межатомных расстояниях Si—N и N—N. Химическое осаждение аморфного нитрида кремния осуществляется за счет реакции между силаном и аммиаком при атмосферном давлении в интервале температур 700–800 °С:



Стабильность фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ обеспечивается введением примеси, в частности кислорода.

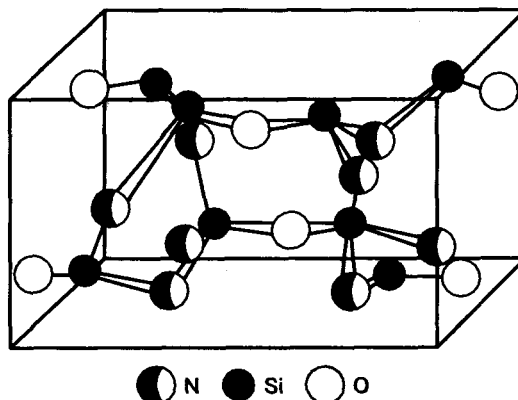


Рис. 6.14. Элементарная ячейка оксинитрида кремния

Оксинитрид кремния $\text{Si}_3(\text{NO})_4$. Нитрид кремния хорошо растворяет в себе кислород — от 0 до 50 % в позициях азота. Преимуществом пленок оксинитрида является то, что, меняя соотношение азота и кислорода, можно менять значения КТР $\text{Si}_3(\text{NO})_4$ и подбирать его близким к КТР кремния. В результате вместо напряжений сжатия в пленках $\alpha\text{-SiO}_2$ и растяжения в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ можно получить пленки оксинитрида практически в ненапряженном состоянии. Элементарная ячейка кристаллического оксинитрида показана на рис. 6.14.

Сапфир $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это одна из изоморфных модификаций корунда. Другая известная модификация — рубин получается при замене небольшой части алюминия (до 2 %) трехвалентным хромом (Cr^{3+}). Сапфир, не содержащий Ti, бесцветен, концентрация примесей $\sim 0,0001$ %. Сингония тригональная, при определенном выборе системы координат

структуру можно описать как гексагональную ($a = 0,4750$ нм, $c = 1,299$ нм, $z = 6$), точечная группа симметрии $\bar{3}m$. Ширина запрещенной зоны 5 эВ, плотность $3,93$ г/см³, удельное сопротивление $10^{15}\text{--}10^{16}$ Ом·см, $T_{\text{пл}} = 2313$ К, твердость по шкале Мооса 9. Сапфир — хороший проводник гиперзвука, прозрачен в ИК-области, оптически анизотропен. Используется в микроэлектронике в качестве подложек для изготовления интегральных и гибридных схем, звукопроводов и ультразвуковых линий задержки.

Применение при создании кремниевых эпитаксиальных структур связано с тем, что межатомные расстояния на плоскостях (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ незначительно отличаются от межплоскостных расстояний на плоскостях (hkl) кремния с высокой ретикулярной плотностью. Это обеспечивает условия для эпитаксии кремния на сапфире (КНС).

Глава 7

АМОРФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

§ 1. Общие представления

Зонная теория хорошо объясняет основные электрофизические свойства кристаллических полупроводников — наличие запрещенной зоны, электропроводность и ее температурную зависимость, наличие края собственного поглощения и др.

Вместе с тем изучение свойств расплавов ряда полупроводниковых материалов, таких как селен, соединений классов $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ (GeTe, SeTe и др.) и $A_2^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$ (As_2S_3 , Bi_2Te_3 и др.), в которых и после плавления сохраняется доля ковалентной составляющей связи, показало, что и в жидком состоянии они обладают полупроводниковыми свойствами. Электропроводность этих расплавов увеличивается с повышением температуры. Так, на примере

As_2S_3 было установлено, что и в жидком состоянии это соединение обладает краем собственного оптического поглощения, что позволяет сделать заключение о наличии зоны запрещенных значений энергий валентных электронов.

Однако это свойственно не всем полупроводникам. Расплавы кремния, германия, соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, у которых при плавлении резко возрастает плотность (приближается к плотности компактных металлов), характеризуются металлическими свойствами. Это говорит об изменении при плавлении этих материалов типа химической связи в направлении «ковалентный → металлический».

Эти факты послужили основой для предположения, впервые высказанного А. Ф. Иоффе (**постулат Иоффе**), что фундаментальные электронные свойства твердых тел опре-

деляются прежде всего характером химических связей между ближайшими атомами. В частности, за энергетический спектр электронов в полупроводниках ответственен в первую очередь ближний порядок в расположении атомов, соединенных ковалентными связями.

В таком случае следовало ожидать, что полупроводниковые свойства должны наблюдаться и в неупорядоченных твердых материалах с ковалентными связями. Так, в 1955 г. в ходе экспериментов Н. А. Горюнова и Б. К. Колмовец обнаружили полупроводниковые свойства у группы стеклообразных халькогенидов. Но особое научное и практическое значение этот вопрос приобрел со второй половины 70-х годов прошлого столетия в связи с обнаружением полупроводниковых свойств у аморфного кремния и ряда других аморфных полупроводниковых материалов (В. Е. Спир и П. Ж. Ле Комбер) и с разработкой технологических способов их получения и легирования (А. И. Губанов, Мотт).

Ключевым требованием к полупроводниковым материалам является возможность управления типом и концентрацией носителей заряда. Но до 1975 г. попытки подобного управления носителями заряда в аморфном кремнии и других аморфных материалах с аналогичными связями оказывались безуспешными. Легирование не влияло на их свойства. Это относилось к пленкам аморфного кремния, полученным осаждением как из газовой фазы, так и из SiH_4 в тлеющем разряде.

В 1975 г. В. Е. Спир и П. Ж. Ле Комбер впервые показали, что аморфный кремний, полученный осаждением из газовой фазы (моносилан SiH_4) путем разложения в тлеющем разряде и представляющий собой кремний, легированный водородом до концентрации 20—30 % (ат.), меняет свои свойства при легировании донорными (фосфор) и акцепторными (бор) примесями, как и кристаллический кремний. Такой кремний называли *гидрогенизированным* ($\alpha\text{-Si} : \text{H}$).

Этот результат вызвал большой интерес и стимулировал изучение особенностей структуры и свойств $\alpha\text{-Si} : \text{H}$, путей управления этими свойствами, а также выяснение возможности

получения и управления свойствами других аморфных полупроводниковых материалов.

Особо интересными оказались фотопроводящие свойства аморфного кремния, его высокий коэффициент поглощения видимого света. В сочетании с дешевой аморфной формой кремния по сравнению с монокристаллическим это делало $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ весьма перспективным материалом для фотопреобразователей солнечной энергии.

Было установлено, что метод гидрогенизации в тлеющем разряде (МТР) позволяет получать в аморфном полупроводниковом состоянии, помимо кремния, и другие материалы: германий, сплавы кремний—германий, кремний—германий—азот, соединения SiC , GaAs и др. Носителями заряда в них, как и в кристаллических полупроводниках, являются неизовалентные примесные атомы.

Уже сейчас аморфные полупроводниковые материалы широко применяют не только в солнечной энергетике, но и в оптоэлектронике в качестве светочувствительных экранов, электрофотографических устройствах, в тонкопленочных электронных схемах в качестве транзисторов и др.

Аморфные полупроводники с преимущественно ковалентным типом связи по особенностям их структуры и свойств, условий получения можно разделить на два класса.

1. Материалы с тетраэдрической направленностью связей (с координационным числом 4) — кремний, германий и их твердые растворы, карбид кремния, соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и их твердые растворы. Эти материалы в аморфном состоянии могут быть получены только в виде тонких пленок, образующихся из газовой фазы разложением соединений в тлеющем разряде, реже вакуумным напылением и ионным распылением.

При нагреве эти материалы до начала плавления переходят из аморфного состояния в кристаллическое.

2. Элементы V и VI групп Периодической таблицы с координационными числами меньше четырех (As, S, Se, Te) и соединения на их основе типа $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ и др. — так называемые халькогенидные стекла. Стеклообразное состояние, являющееся частным случаем

аморфного состояния, характеризуется тем, что оно получается при затвердевании из расплавленного состояния, и переходы «расплавленное состояние $\rightleftharpoons$ стеклообразное состояние» являются обратимыми (минуя кристаллическое).

Рассмотрим основные особенности структуры аморфного состояния и свойств аморфных полупроводников. Сразу оговоримся, что несмотря на прогресс, достигнутый в этом направлении за последние десятилетия, многие, в том числе принципиально важные вопросы, касающиеся этих особенностей, остаются неясными.

Под **аморфными телами** понимают такие твердые тела, атомное состояние которых характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов и наличием только **ближнего порядка**, т. е. корреляции (согласованности) во взаиморасположении только соседних атомов (ближайших координационных сфер 1—3).

Аморфные тела не обладают симметрией и характеризуются изотропностью свойств. В общем случае основными характеристиками ближнего порядка являются следующие: число ближайших соседних атомов к данному атому, тип ближайших соседних атомов (важно в случае, когда материал содержит атомы разных сортов) и собственных точечных дефектов, расстояние от данного атома до ближайших атомов, углы между направлениями связей с ближайшими соседними атомами.

Последнее является особенностью аморфных веществ с ковалентными связями и несущественно для материалов с металлическими связями.

Значения перечисленных характеристик, особенно в материалах с направленными ковалентными связями, очень сильно зависят не только от основных параметров процесса получения — основного состава исходных компонентов, температуры, давления, но и от многих дополнительных трудно управляемых факторов, таких как отклонения длин связи и углов между ними от их значений при идеальном ближнем порядке.

Вследствие этого распределение атомов в аморфных и особенно в полупроводнико-

вых материалах столь сложно и беспорядочно, что не поддается пока математическому описанию.

В результате основной вопрос, важный для понимания и прогнозирования свойств аморфных полупроводников — связь между конкретным характером структурного беспорядка и спектром электронных состояний — не имеет еще достаточно надежного теоретического толкования. В значительной мере это связано с экспериментальными трудностями установления конкретной структуры ближнего порядка и отклонений от нее.

Наиболее эффективными и результативными методами изучения ближнего порядка в аморфных телах являются в настоящее время следующие.

Метод анализа функции радиального распределения (ФРР) интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей, нейтронов и электронов позволяет определять распределение средней плотности атомов в зависимости от расстояния от атома, взятого за начало отсчета.

Однако результаты, полученные этим методом, не всегда однозначны, особенно если исследуемая система состоит из нескольких сортов атомов.

Метод анализа тонкой структуры края рентгеновского поглощения — метод рентгеновского поглощения — стал практически доступным в связи с появлением мощных источников рентгеновского излучения со сплошным спектром. С его помощью можно установить локальное окружение атома по измеренному краю K -полосы поглощения при фотовозбуждении электрона K -оболочки.

Метод колебательной спектроскопии базируется на анализе спектров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, возникающих при прохождении излучения через вещество, когда частоты излучения совпадают с некоторыми собственными колебательными и вращательными частотами колебаний решетки. Интерпретация результатов проводится с помощью различных моделей, основанных на представлениях о наличии тех или иных группировок.

Метод дает информацию о топологии связей. В аморфных $a\text{-Si} : \text{H}$ и $a\text{-Ge} : \text{H}$ метод позволяет судить о числе атомов водорода, связанных с каждым атомом кремния или германия, и о топологии локальных связей.

Применительно к аморфным полупроводникам важную информацию дает **электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)**: возможность оценки наличия и количества неспаренных электронов (с точностью до долей порядка), а значит, и количества оборванных связей.

§ 2. Электронные состояния в аморфных полупроводниках

Аморфные полупроводники являются частным случаем неупорядоченных конденсированных систем. Задача вычисления плотности состояний в таких системах не имеет до сих пор строгого решения вследствие их нестабильной разупорядоченности.

В 1963 г. А. И. Губановым¹ была предложена теория, далее развитая Моттом, согласно которой в неупорядоченной структуре распределение электронной плотности $N(E)$ приблизительно такое же, как и в кристаллической. Различие заключается в том, что возмущения, вызванные неупорядоченностью, приводят к некоторому сдвигу и размытию резких границ разрешенных зон энергий (валентной и проводимости). Разрешенные состояния несколько смещаются в направлении зоны запрещенных энергий. В результате на краях валентной зоны и зоны проводимости образуются «хвосты» плотности состояний, которые перекрываются (рис. 7.1).

В отличие от основных зон (валентной и проводимости), где состояния практически непрерывны (их называют распространенными), в этих хвостах состояния локализованы (дискретны) в пространстве.

Уровень Ферми E_F закреплен в этом случае (см. рис. 7.1) в области псевдощели (см. ниже). Энергии, разделяющие границы локализованных и распространенных состояний, обозначают E_c и E_v . Между уровнями E_c и E_v су-

ществуют зоны компенсированных уровней разного знака, которые обусловлены оборванными связями, вакансиями и другими дефектами. Интервал энергий между E_c и E_v играет роль псевдощели (псевдозазора). Наличие занятых локализованных состояний внутри псевдощели подтверждено экспериментально. Остается, однако, неясным, убывают ли эти состояния монотонно внутри или состоят из нескольких дискретных максимумов?

Электропроводность в аморфных полупроводниках осуществляется в разных температурных интервалах различными механизмами. При высоких температурах — за счет заброса электронов с уровня E_v на уровни $\geq E_c$. При этом электропроводность σ зависит от температуры экспоненциально, как и все термически активируемые процессы:

$$\sigma \sim \exp \left(-\frac{E_{c-v}}{kT} \right), \quad (7.1)$$

где E_{c-v} , играющая роль энергии активации, представляет собой разность энергий между зонами с распространенными состояниями.

При более низких температурах носители заряда возбуждаются в локализованные состояния в «хвостах» и участвуют в электропроводности посредством прыжкового механизма. При этом электроны переходят от одного локализованного центра к другому.

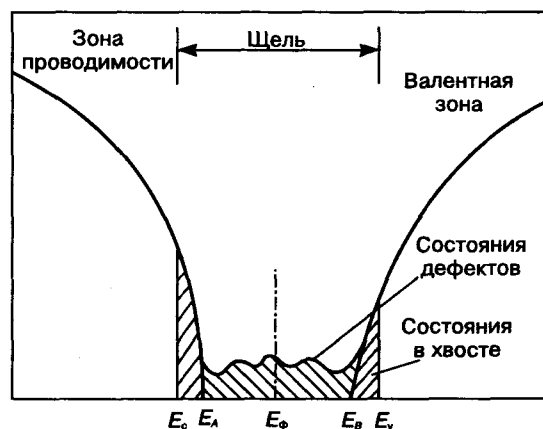


Рис. 7.1. Диаграмма плотности состояний для сплавов $a\text{-Si} : \text{H}$, демонстрирующая различия между состояниями в хвостах и глубокими уровнями дефектов

¹Губанов А. И. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. — М.: Изд-во АН СССР, 1963.

Подвижность носителей заряда в случае прыжковой проводимости на один-два порядка меньше, чем при активационной.

Зависимость $\sigma(T)$ в этом интервале температур описывается как

$$\sigma \sim \exp \left[- \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/4} \right], \quad (7.2)$$

где T_0 — температура перехода от активационного механизма проводимости к прыжковому.

Исходя из этого, зазор $E_v - E_c$ называют **зазором для подвижности**.

На рис. 7.2 приведено распределение плотности состояний $N(E)$ в a -Si, полученном двумя методами — в тлеющем разряде при $T = 520$ К (кривая 1) и 350 К (кривая 2) и вакуумным напылением (кривая 3). График построен П. Ж. Ле Комбером и В. Е. Спиром на основе обобщения теоретических представлений об особенностях плотности состояний в аморфных полупроводниках и экспериментальных данных по измерениям эффекта поля.

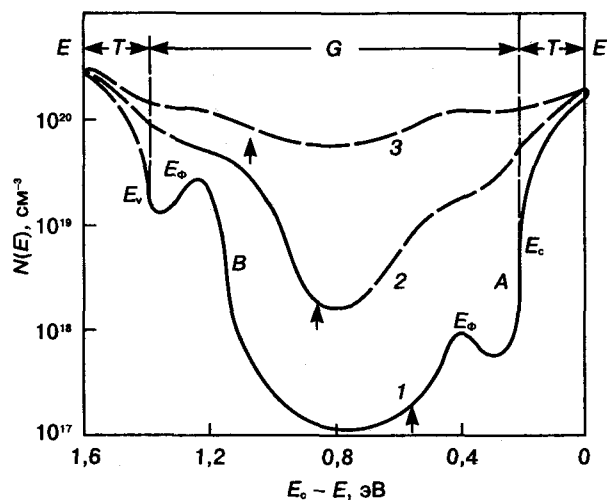


Рис. 7.2. Распределение плотности состояний в a -Si (В. Е. Спир, П. Ж. Ле Комбер) при различных условиях получения: 1, 2 — метод тлеющего разряда при $T = 520$ К (1) и 350 К (2); 3 — вакуумное испарение

На рис. 7.2 выделены следующие области: T — локализованные состояния в хвостах зон; G — локализованные состояния в зазоре для подвижности, вызванные дефектами; E — нелокализованные (распространенные) состояния в валентной зоне и зоне проводимости.

Положения уровня Ферми показаны стрелками. Минимум функции $N(E)$ вызван перекрытием хвостов распределений от дефектов двух видов, различающихся знаком зарядовых состояний. Штриховые линии — вероятное распределение $N(E)$, соответствующее двум компонентам, различающимся знаком заряда.

Распределения от E_c в глубь зазора (отмечены символом A) характеризуют акцепторные состояния в нелегированном кремнии. До уровня Ферми они не заполнены электронами и нейтральны. Распределения, расположенные с противоположной стороны зазора (обозначено символом B), характеризуют донорные состояния. Они являются нейтральными, когда заняты электронами. Правее E_F они заряжены положительно (ионизованы). Как следует из рис. 7.2, значения $N(E)$ в зазоре для a -Si, выращенного вакуумным напылением (кривая 3), значительно больше, чем для a -Si, полученного в тлеющем разряде (кривые 1 и 2).

Сопоставление этого графика с данными о разном влиянии легирования на свойства a -Si, выращенного этими двумя методами, хорошо объясняет причину такого различия и преимущества a -Si, полученного методом тлеющего разряда.

При легировании донорной примесью (фосфором) уровни N_D , обусловленные ею, расположены в хвосте между E_c и E_v . В этом случае все электроны, вносимые донором, займут пустые акцепторные уровни в зазоре, расположенные выше E_F между E_c и E_A . Уровень Ферми при этом сместится на величину ΔE_F по направлению к E_c . Новое положение уровня Ферми определяется уравнением нейтральности:

$$N_D \cong N_D^+ \cong \int_{E_{F0}}^{E_c} \frac{N(E)dE}{1 + \exp \left(\frac{E - E_F}{kT} \right)} + \Delta n(E_c). \quad (7.3)$$

В кристаллических полупроводниках в области истощения примеси $N_D^+ \cong \Delta n(E_c)$, а в аморфных $\Delta n(E_c)$ пренебрежимо мало по сравнению с первым членом и тем меньше, чем больше плотность локализованных состояний в зазоре. Следовательно, первым условием

эффективного легирования является малая плотность состояний в зазоре или, иначе, величина смещения уровня Ферми при легировании $\Delta N_{\Phi} \equiv Nn/N(E_{\Phi})$ должна быть как можно большей.

С учетом этого сопоставление кривых 1, 2 и 3 на рис. 7.2 свидетельствует о том, что использование $a\text{-Si}$, полученного методом тлеющего разряда, более перспективно, чем вакуумно-напыленного.

В чем же причина значительно более низкого уровня (на 2—3 порядка) плотности локализованных состояний в $a\text{-Si}$, сформированного МТР, по сравнению с $a\text{-Si}$, полученным вакуумным напылением? По-видимому, основной причиной является наличие в плазме кремний-водородных комплексов, которые под влиянием энергии электронов плазмы расщепляются с образованием ионов H^+ . Взаимодействие этих ионов с оборванными связями приводит к их пассивации (эффект компенсации) и уменьшению плотности локализованных состояний. Неэффективность легирования водородом при вакуумном напылении, видимо, связана с тем, что в этом случае водород не ионизован.

Вместе с тем важно подчеркнуть, что эффективность легирования при МТР существенным образом зависит от состояния плазмы и не всегда надежно повторяема. Результаты легирования обусловлены большим числом факторов, в том числе таких, как подводимая ВЧ-мощность, напряжение на поверхности подложки и ее температура, состав газовой фазы и скорость ее течения, положение нагревателя и др. Роль этих и других факторов требует отдельного изучения.

Привлечение к исследованию ближнего порядка в $a\text{-Si}$ и $a\text{-Ge}$, легированных водородом, методов ИК- и рентгеновского поглощения показало, что поведение водорода, особенно при повышенных его концентрациях, как правило 20—30 % (ат.), является весьма сложным и не сводится, видимо, только к пассивации одиночными атомами водорода изолированных локализованных дефектных состояний кремния. ИК- и рентгеновские спектры обнаруживают, помимо одиночных связей Si-H , связи Si-H_2 , Si-H_3 и т. д.

Представляют интерес в этом плане данные о гидрогенизированных аморфных сплавах кремний—германий ($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{H}$), перспективных для преобразования солнечной энергии. Введение германия в $a\text{-Si} : \text{H}$ позволяет получить материал с меньшей шириной запрещенной зоны и соответственно лучшими фотоэлектрическими характеристиками в длинноволновой части видимого спектра. Введение до 40 % (ат.) Ge ослабляет также деградацию фотопроводимости $a\text{-Si} : \text{H}$ при облучении солнечным светом, т. е. повышает стабильность фотоэлектрических свойств этого аморфного материала.

Исследования пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{H}$, полученных МТР, с использованием ЭПР и ИК-поглощения показали, что с увеличением содержания в пленках германия существенно растет концентрация свободных (оборванных) связей. Вместе с тем количество атомов водорода, связанных с германием, уменьшается. Это означает, что в процессе пассивации свободных связей германия участвуют не только водородные (Ge-H -связи), но и водородно-кремниевые связи (Si-H). Таким образом, водород влияет и на общее упорядочение во взаиморасположении атомов кремния и германия в сплавах $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x : \text{H}$.

§ 3. Аморфные полупроводники с тетраэдрической координацией

Согласно наиболее признанной модели, каждый атом в идеализированных аморфных пленках $a\text{-Si}$, $a\text{-Ge}$ и др. имеет четыре ближайших соседа, расположенных в вершинах тетраэдра. Отсутствие дальнего порядка проявляется прежде всего в том, что углы связи колеблются в разных тетраэдрах в пределах $109^\circ 28' \pm 20^\circ$. Несколько колеблются и длины связей, особенно вблизи вакансий, на поверхности пор, но достоверных количественных данных об этом нет. Атомы образуют преимущественно пяти- и шестичленные кольца (в соотношении 1 : 4) вместо строго шестичленных колец в кристаллических материалах.

Из сказанного следует, что в случае ближнего порядка с идеализированной сет-

кой все атомы связаны четырьмя валентными электронами с соседними атомами в соответствии с валентностью и формулой $(8 - N)$. Оборванных связей в этом случае быть не должно. Однако реальные аморфные пленки кремния и германия, полученные вакуумным напылением и ионным распылением, дают большие сигналы ЭПР, свидетельствующие о высокой ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) концентрации неспаренных электронов (оборванных связей). Это хорошо согласуется с тем, что эти же пленки обладают малой плотностью, которая меньше не только плотности кристаллических пленок, но и вычисленной плотности для модели идеальных случайных структурных сеток.

Совокупность этих фактов дала основание предположить, что пленки, полученные указанными выше способами, содержат поры или микрополости, на внутренних поверхностях которых расположены атомы с оборванными неспаренными связями.

В пленках, образованных путем разложения моносилана в тлеющем разряде (метод МТР), анализ спектров ЭПР показал на 2—3 порядка меньшее количество неспаренных электронов. Плотность таких пленок также оказалась меньше, чем вакуумно- и ионно-напыленных. Преобладающим видом дефектов в подобных пленках $\alpha\text{-Si}$ являются, видимо, не поры, а точечные дефекты, предположительно типа дивакансий.

Особенностью пленок $\alpha\text{-Si}$, полученных МТР, является то, что при легировании в них изменяется концентрация носителей и проявляются фотоэлектрические свойства, чего не наблюдалось в вакуумных и ионно-распыленных пленках.

Перед объяснением причин этого различия кратко рассмотрим особенности МТР и электронных состояний в аморфных полупроводниках.

Газ (силан SiH_4 или герман GeH_4) пропускают по кварцевой реакторной трубе мимо подложки, лежащей на нагреваемой подставке. Плазма из электронов и ионов создается высокочастотным (1—100 МГц) полем небольшой мощности (10—20 Вт). Электроны плазмы обладают при этом энергией, достаточной для

разрыва молекулярных связей при относительно низких температурах, и это — еще одно преимущество метода. Плазма непосредственно контактирует с поверхностью образца, на которой и происходят сложные реакции с участием электронов, кремний-водородных комплексов (SiH , SiH_2 , SiH_3) и ионов. Ионы водорода взаимодействуют с неспаренными электронами оборванных связей кремния и нейтрализуют их электрическую активность (эффект компенсации).

Легирование в этом методе осуществляют добавлением в силан (герман) небольшого, но точно дозированного количества фосфина PH_3 (легирование фосфором) или диборана B_2H_6 (бором).

§ 4. Применение аморфных полупроводников с тетраэдрической координацией

Важнейшей областью использования аморфного кремния являются солнечные батареи. Определяющий параметр солнечных элементов — их КПД и связанная с этим стоимость одного киловатта энергии. За последние 10 лет КПД солнечных элементов малой площади возросли: на основе монокристаллического Si (МК-Si) — от 18 до 23 %, поликристаллического Si — от 12 до 18 % и $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ — от 5 до 13 %. Теоретические оценки дают соответственно 27 % для МК-Si и 24 % для полиSi и $\alpha\text{-Si} : \text{H}$.

Существенны также значительно меньший расход аморфного кремния и его дешевизна по сравнению с монокристаллическим кремнием.

Так, для получения 1 кВт пиковой мощности на основе МК-Si с КПД 14 % необходимо 30 кг Si, а в случае $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ с КПД 5 % — только 350 г, т. е. приблизительно в 100 раз меньше.

КПД солнечного элемента определяется способностью поглощать падающее солнечное излучение, а также механизмом потерь в элементе, связанным с процессами рекомбинации и электрическим сопротивлением в приконтактной области и в объеме полупроводникового материала. Гидрогенизиро-

ванный кремний отличается высоким коэффициентом поглощения света: 90 % падающего света с энергией, близкой к максимуму солнечного света, поглощается в $a\text{-Si} : \text{H}$ в слое толщиной 1—2 мкм, а в монокристаллическом кремнии в слое толщиной сотни микрометров.

Перспективным направлением повышения КПД преобразователей на основе аморфных полупроводников является создание многокаскадных солнечных элементов, состоящих из двух или более $p-i-n$ -переходов, соединенных последовательно. Весьма эффективна композиция, в которой первый к падающему свету переход поглощает и преобразовывает коротковолновую часть спектра и пропускает длинноволновую. Такому требованию удовлетворяет, например, каскад $a\text{-SiGe} : \text{H}/a\text{-Si} : \text{H}$. В данном случае слой $a\text{-SiGe} : \text{H}$ — более узкозонный. В другом варианте первый слой изготавливают из более широкозонного $a\text{-Si} : \text{H}$. Преимущество таких структур заключается в более эффективном использовании спектра солнечного излучения и в большей их стабильности¹.

Аморфный кремний делает также возможным создание модулей больших площадей ($>1 \text{ м}^2$), что очень важно при производстве фотопреобразователей. Для сравнения: максимальные площади, которые можно получить на пластинах из монокристаллических слитков кремния (диаметром 400 мм), как правило, на порядок меньше. Все это вместе позволяет считать, что для наземных станций, предназначенных, в том числе, для энергообеспечения бытовой электроники, фотопреобразователи на основе $a\text{-Si} : \text{H}$ будут занимать одно из ведущих мест.

Следующей весьма перспективной областью использования $a\text{-Si} : \text{H}$ является создание матриц управления жидкокристаллическими дисплеями на основе $a\text{-Si} : \text{H}$ -тонкопленочных полевых транзисторов (ТПТ). Схема создания $a\text{-Si} : \text{H}$ -ТПТ такова. На стеклянной подложке формируются стоковый и истоковый контакты из хрома, на них осаждается n^+ -слой $a\text{-Si} : \text{H(P)}$ (0,015—0,03 мкм),

сильно легированный фосфором, далее — пленка нелегированного $a\text{-Si} : \text{H}$ (0,1—0,4 мкм), а на ее поверхность — слой изолятора $a\text{-SiN} : \text{H}$ (0,1—0,4 мкм). С помощью напряжения на затворе ($>20 \text{ В}$) можно изменять ток между истоком и стоком на 7 порядков по величине.

На основе $a\text{-Si} : \text{H}$ -ТПТ-матриц японские и другие фирмы уже выпускают цветные телевизоры с диагональю до 15 см, а планируют в ближайшие годы — до 30 см. Необходимость формирования на большой площади (что очень важно) большого числа $a\text{-Si} : \text{H}$ -ТПТ (10^5 — 10^6) со стабильно одинаковыми параметрами предъявляет, однако, жесткие требования к технологии получения $a\text{-Si} : \text{H}$, структуре и однородности пленок.

Способы получения аморфных кремниевых пленок. Кратко эти способы сводятся к следующему (в основном на примере кремниевых пленок для фотопреобразователей).

Аморфные пленки получают осаждением из паровой фазы соединений тетрахлорида кремния SiCl_4 , разложением моносилана SiH_4 на подложку из стекла или нержавеющей стали, т. е. процесс носит гетерогенный характер. Скорость доставки должна быть большой, соответственно и степень пересыщения газовой фазы — большой.

На вероятности получения пленок в аморфном состоянии резко сказывается природа осаждаемого вещества, и в первую очередь природа химической связи. Легче всего такие пленки формируются в веществах с направленной связью (ковалентной или ковалентно-ионной). Чем сильнее выражена ковалентная связь, тем до более высоких температур осаждения будут получены пленки в аморфном состоянии. Для кремния это температура $\sim 500^\circ \text{C}$.

Для обеспечения аморфного состояния необходимо сохранение малого размера частиц и недопустимость их роста. Для этого упругость пара газовой фазы (давление пара), а также поверхностная энергия на границе пар—подложка и энергия активации поверхностной диффузии осажденных частиц долж-

¹ Требование стабильности (медленной деградации) является весьма важным. Солнечные модули должны надежно работать в течение 20—30 лет.

ны быть большими, адгезия между подложкой и частицами — малой (так же как и химическая связь между ними).

§ 5. Аморфные (стекловидные) полупроводники с нететраэдрической координацией

Объем учебника позволяет лишь очень кратко рассмотреть другой класс аморфных полупроводников — с нететраэдрической координацией¹. Это элементарные стекловидные халькогениды (S, Se, Te), многокомпонентные стекловидные соединения (As_2S_3 , SiTe , AsGe , GeTe) и др. материалы. Часто в качестве примесей к ним добавляют Mn, Cu, Mg, оксиды TiO_2 , MgO , Al_2O_3 , BaTiO_3 и др. От первой группы аморфных материалов их отличает прежде всего тип и сложность химической связи. Вместо ковалентных связей у веществ с нететраэдрической координацией связи гетеродесмическо-ковалентно-ван-дер-ваальсовы (см. гл. 3). Физика процессов в аморфном состоянии у них очень многообразна и не имеет однозначного толкования.

Одна из важных особенностей, свойственных этим материалам, большинство которых используется в виде очень тонких пленок, — взаимосвязь электрической проводимости с термическими явлениями (температурой, теплопроводностью), приводящая к электротермической неустойчивости. Роль термических эффектов в этих материалах значительна.

У многих материалов этой группы имеются цепочечные металлические неоднородности, играющие роль проводящих каналов (шнуров) с повышенной электропроводностью, вызывающей разогрев в окружающей непроводящей среде. В зависимости от величины теплопроводности температура ближайшей к «шнурам» среды резко изменяется, что, в свою очередь, сказывается на силе тока и вольт-амперных характеристиках. Под влиянием отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП) они ста-

новятся нелинейными (рис. 7.3). Это явление лежит в основе принципа работы термисторов (терморезисторов) — приборов, электросопротивление которых резко зависит от температуры. Они могут обладать положительным и отрицательным коэффициентом электросопротивления, служат для измерения температуры в сложных условиях, для компенсации температурных изменений в электроцепях и др.

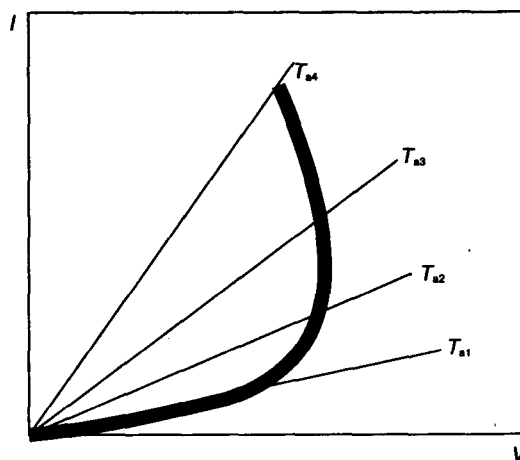


Рис. 7.3. Нелинейная вольт-амперная характеристика термистора (жирная линия), которая может появиться у материала с линейными вольт-амперными характеристиками при различных температурах окружающей среды $T_{a4} > T_{a3} > T_{a2} > T_{a1}$

В других многочисленных материалах этой группы физика явлений различна в каждом случае. В ряде материалов взаимодействие электрических и тепловых полей и наличие электрически слабосвязанных пар вызывает процессы образования и захвата носителей заряда на неоднородностях (ловушках), в избытке присутствующих в подобных материалах. Это привело к созданию новых важных областей применения материалов с нететраэдрической координацией: электрофотографии, ксерографии, оптической записи, запоминающих устройств, электрических переключателей, акустооптических модуляторов и др.

¹ Подробнее см. в кн.: Медин Ф., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. — М.: Мир, 1991. Гл. 4.

Контрольные вопросы и задачи ко второму разделу

1. Назовите соединения со смещенной стехиометрией среди соединений $A^{IV}B^{VI}$.
2. Почему нельзя получить соединение SnTe n -типа проводимости без легирования третьим компонентом?
3. Можно ли получить монокристаллы соединений PbS и SiC из расплавов, отвечающих стехиометрическому составу?
4. Почему у соединения GaAs ширина запрещенной зоны меньше, чем у AlSb ?
5. Какое из двух соединений GaAs или Ga_2Te_3 будет более радиационно стойким?
6. В интервале каких атомных масс соединения $A^{III}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ будут обладать шириной запрещенной зоны больше 2,0 эВ?
7. Почему в качестве термоэлектрического материала целесообразно использовать не чистое соединение, а твердый раствор на его основе?
8. Можно ли создать лазерное устройство на твердых растворах систем AlSb—GaP и InSb—GaSb ?
9. Сконструируйте тройное алмазоподобное соединение из элементов $A^{IV}B^{VI}$ и VB подгрупп.
10. Проанализируйте, что общего у решеток полупроводниковых соединений, для которых характерен политипизм.
11. В чем различие в поведении при нагреве аморфных и стеклообразных веществ?
12. В чем различие структурных характеристик аморфных веществ с металлическими и ковалентными связями?
13. В чем различие во влиянии легирующих примесей на электрофизические свойства аморфного кремния, полученного методом тлеющего разряда и вакуумного напыления?
14. Подчиняются ли правилу Музера—Пирсона соединения $\text{CuInSi}_2\text{As}_4$ и $\text{CuGaGe}_2\text{As}_4$, кристаллизующиеся в структуру сфалерита?
15. Укажите состав и определите период решетки твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ с шириной запрещенной зоны 0,6 эВ при 300 К.
16. Укажите состав и определите период решетки и ширину запрещенной зоны твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, на основе которого можно изготовить фотосопротивления, чувствительные к инфракрасному излучению с $\lambda = 10$ мкм.
17. Определите концентрацию $[\text{см}^{-3}]$ свободных электронов в твердом растворе на основе BiTe_3 (состав раствора 39,99 % (ат.) Bi и 60,01 % (ат.) Te), в котором за концентрацию электронов отвечает избыточная против стехиометрического состава концентрация теллура $[\text{ат.} \cdot \text{см}^{-3}]$.
18. Определите период решетки и кратчайшее межатомное расстояние алмазоподобного твердого раствора $\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,3}\text{P}_{0,3}\text{As}_{0,2}$ в предположении, что раствор описывается моделью идеальных растворов.
19. Определите магнитный момент насыщения при температуре 0 К феррита $\text{Fe}[\text{NiFe}]_2\text{O}_4$.
20. Рассчитайте концентрацию стехиометрических вакансий на кубический сантиметр в твердом растворе состава $\text{Ga}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Te}_3$, полагая, что в твердых растворах квазибинарной системы $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{—In}_2\text{Te}_3$ соблюдается правило Вегарда.
21. Постройте систему уравнений для расчета области гомогенности соединения ZnSiAs_2 вдоль политермического разреза 4Si—ZnSiAs_2 в зависимости от давления мышьяка (p_{As_2}) методом квазихимических реакций в предположении, что: а) в качестве точечных дефектов выступают только вакансии; б) ионизуясь, вакансии образует однозарядные дефекты V_{Zn}^- ($\Delta E = 0,5$ эВ), V_{Si}^- ($\Delta E = 0,6$ эВ), V_{As}^- ($\Delta E = 0,6$ эВ); в) антиструктурных дефектов в области гомогенности не образуется.
22. Рассчитайте период решетки, радиусы октаэдрической и тетраэдрической пор в решетке феррита-шпинели при условии, что ионы кислорода в ней образуют истинную плотнейшую упаковку.
23. Рассчитайте магнитный момент насыщения феррита $(\text{Zn}_{0,94}^{2+}\text{Fe}_{0,06}^{3+}) \cdot [\text{Zn}_{0,06}^{2+}\text{Fe}_{1,94}^{3+}]_2\text{O}_4$ при температуре 0 К.
24. Подчиняются ли ферриты, кристаллизующиеся в структуру шпинели, и сегнетоэлектрики, кристаллизующиеся в структуру перовскита, правилу Музера—Пирсона?
25. В квазидвойной системе HgTe—CdTe образуется непрерывный ряд твердых растворов. Определите (при $T = 300$ К) период решетки твердого раствора $\text{Hg}_{0,25}\text{Cd}_{0,25}\text{Te}_{0,5}$, а также концентрацию атомов Cd и Te $[\text{ат.}/\text{см}^3]$ и концентрацию электронов проводимости $[\text{см}^{-3}]$ в этом растворе, если известно: $a_{\text{CdTe}} = 0,6478$ нм, $a_{\text{HgTe}} = 0,6460$ нм, $m_e^* = 0,08m_0$, $m_p^* = 0,2m_0$, $E_{\text{Hg}_{0,25}\text{Cd}_{0,25}\text{Te}_{0,5}}^{\text{HgTe}} = 0,6$ эВ.
26. Монокристалл арсенида галлия легирован цинком в концентрации $5 \cdot 10^{16}$ ат./ см^3 ; энергия ионизации цинка в арсениде галлия равна 0,01 эВ. Определите концентрацию неосновных носителей заряда при температуре 300 и 500 К, если известно: $m_h^* = 0,48m_0$, $m_e^* = 0,067m_0$, $E_{\text{GaAs}}^{\text{GaAs}} = 1,45$ эВ.
27. Монокристалл кремния легирован бором в концентрации 10^{16} ат./ см^3 . Энергия ионизации бора в кремнии составляет 0,045 эВ. Определите концентрацию неосновных носителей заряда при температуре 77 и 300 К, если известно: $m_h^* = 0,56m_0$, $m_e^* = 1,04m_0$, $E_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 1,1$ эВ.
28. Соединение Fe_3O_4 представляет собой феррит и кристаллизуется в структуру обращенной шпинели.

- ли. Определите период решетки Fe_3O_4 , а также магнитный момент насыщения Fe_3O_4 при $T = 0 \text{ K}$ (ионный радиус O^{2-} равен $0,132 \text{ нм}$).
29. Рассмотрите природу возникновения магнитных моментов в ферромагнетиках и в ферритах. Как изменяется магнитный момент насыщения феррита и ферромагнетика при повышении температуры? Чему он будет равен при температурах выше температуры Нееля и Кюри?
 30. Определите число атомов галлия и число атомов мышьяка в 1 см^3 арсенида галлия, если плотность (d) GaAs равна $5,32 \text{ г/см}^3$.
 31. Дайте определение твердофазным превращениям, связанным с образованием как полиморфных модификаций элементарных веществ и соединений, так и политипов соединений. Рассмотрите полиморфные и политипные превращения в карбиде кремния (SiC).
 32. Рассмотрите температурную зависимость удельного сопротивления (ρ) в твердом и жидком антимониде индия (в том числе, изменение ρ при переходе из твердого состояния в жидкое).
 33. Дайте определение обменному взаимодействию. Оцените магнитный момент насыщения при $T = 0 \text{ K}$ у феррита $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, кристаллизующегося в структуру обращенной шпинели.
 34. Приведите схему расчета разностной концентрации точечных дефектов в монокристаллах соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (например, в монокристаллах GaAs).
 35. Определите разностную концентрацию точечных дефектов и их тип (вакансия или межузельный атом) в одном из соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ — фосфиде галлия (GaP).
Дано: период решетки GaP — $0,54526 \text{ нм}$, атомная масса P — $30,97376 \text{ а.е.м.}$, плотность GaP — $4,1284 \text{ г/см}^3$, число Авогадро — $6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, атомная масса Ga — $69,723 \text{ а.е.м.}$
 36. Рассчитайте область гомогенности на основе арсенида галлия при температурах $1100\text{—}1500 \text{ K}$: определите положение точек на кривых солидус через каждые 100 K .
При решении задачи используйте данные табл. 4.5 и материал, приведенный на с. 117—119. Данные по упругости паров As_2 возьмите из книги: Мильвидский М. Г., Пелевин О. В., Сахаров Б. А. Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. — М.: Металлургия, 1974. — С. 20—38.
 37. Определите коэффициент компактности GaAs и Cu. Период решетки GaAs и Cu $a_{\text{GaAs}} = 0,5653 \text{ нм}$, $a_{\text{Cu}} = 0,3608 \text{ нм}$, ковалентные радиусы Ga и As равны $r_{\text{Ga}} = 0,126 \text{ нм}$, $r_{\text{As}} = 0,118 \text{ нм}$, а Cu — $r_{\text{Cu}} = 0,128 \text{ нм}$.
 38. Подчиняется ли правилу Музера—Пирсона одноанионное соединение $\text{CuZnGe}_2\text{P}_4$, кристаллизующееся в структуру спферита?
 39. Постройте (схематично) на одном рисунке графики температурной зависимости концентрации электронов (в координатах « $\lg (n, \text{см}^{-3}) - 10^3/T, \text{K}^{-1}$ ») для Si, AlP, AlSb.
 40. Смонтируйте с помощью «поперечного замещения» четверные одноанионные алмазоподобные соединения из элементов IB, IIB, IIIB, VIB подгрупп. Покажите, что они подчиняются правилу нормальной валентности, правилу Музера—Пирсона и правилу Горюновой.
 41. Дайте определение дрейфовой подвижности (μ) носителей заряда в твердом теле. Укажите ее размерность. Объясните, почему в большинстве полупроводников μ относят к структурно-чувствительным свойствам. Постройте ряд из соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$: GaSb, InSb, AlSb, вдоль которого уменьшается μ_e (при $T = \text{const}$).
 42. Определите концентрацию носителей заряда в GaAs при температуре 300 и 350 K , если известно: $m_e^* = 0,667m_0$, $m_h^* = 0,48m_0$, $E_g = 1,522 - 5,8 \times 10^{-4}T^2/(T + 300)$, эВ.
 43. Рассмотрите строение элементарной ячейки феррита $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, кристаллизующегося в структуру нормальной шпинели. Определите (примерно) период элементарной ячейки $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (ионный радиус O^{2-} равен $0,132 \text{ нм}$).
 44. В системах GaAs—AlAs и InSb—GaSb образуются непрерывные ряды твердых растворов.
1) Рассчитайте, используя правило Вегарда, период решетки алмазоподобного твердого раствора состава $\text{Ga}_{0,125}\text{Al}_{0,375}\text{As}_{0,5}$. Определите коэффициент компактности этого раствора. Нарисуйте первую координационную сферу для подрешетки As. Ковалентные радиусы As, Al и Ga равны $r_{\text{As}} = 0,118 \text{ нм}$, $r_{\text{Al}} = 0,126 \text{ нм}$, $r_{\text{Ga}} = 0,126 \text{ нм}$, период решеток GaAs и AlGa — $a_{\text{GaAs}} = 0,5653 \text{ нм}$, $a_{\text{AlAs}} = 0,5662 \text{ нм}$.
2) Рассчитайте, используя правило Вегарда, период решетки и коэффициент компактности алмазоподобного твердого раствора $\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,25}\text{Sb}_{0,5}$. Нарисуйте первую координационную сферу для Ga. $r_{\text{In}} = 0,144 \text{ нм}$, $r_{\text{Sb}} = 0,136 \text{ нм}$, $r_{\text{Ga}} = 0,126 \text{ нм}$, $a_{\text{GaSb}} = 0,6096 \text{ нм}$, $a_{\text{InSb}} = 0,6479 \text{ нм}$.
 45. Рассмотрите природу возникновения магнитных моментов в ферритах. Рассмотрите магнитный момент насыщения при $T = 0 \text{ K}$ феррита $\text{Mg}_{0,1}^{2+}\text{Fe}_{0,9}^{3+}[\text{Mg}_{0,9}^{2+}\text{Fe}_{1,1}^{3+}]\text{O}_4$. Как изменяется магнитный момент насыщения феррита при повышении температуры? Чему он будет равен при температурах выше температуры Нееля?
 46. Определите на основе правила Вегарда период решетки (a) и кратчайшее межатомное расстояние (КМР) для твердого раствора состава $\text{Ga}_{0,25}\text{Al}_{0,25}\text{As}_{0,5}$. Тетраэдрические ковалентные радиусы Ga, Al и As равны $r_{\text{Ga}} = 0,126 \text{ нм}$, $r_{\text{Al}} = 0,126 \text{ нм}$, $r_{\text{As}} = 0,118 \text{ нм}$, периоды решеток — $a_{\text{GaAs}} = 0,5653 \text{ нм}$, $a_{\text{AlAs}} = 0,5662 \text{ нм}$.

Раздел третий

Фазовые равновесия в полупроводниковых, диэлектрических и металлических системах

Глава 8

Некоторые вопросы термодинамики фазовых равновесий

Фазовые равновесия в одно- и многокомпонентных системах и их отображение с помощью диаграмм фазовых равновесий рассмотрены с учетом законов и правил равновесной термодинамики.

Глава 9

T — X -диаграммы фазовых равновесий двойных систем с неограниченной растворимостью компонентов

Строение фазовых областей (в том числе их протяженность) определяется химическими связями, реализуемыми в той или иной фазе, и внешними параметрами системы (температурой, давлением).

Глава 10

T — X -диаграммы фазовых равновесий двойных систем с ограниченной растворимостью компонентов

Глава 11

T — X -диаграммы фазовых равновесий тройных систем

Глава 12

P — T - и P — T — X -диаграммы фазовых равновесий

Глава 8

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

§ 1. Основные определения

Реальные материалы представляют собой композиции, образованные несколькими химическими элементами. Даже сверхчистые монокристаллы кремния и германия всегда содержат остаточные (фоновые) примеси. Обычно современные сплавы — это достаточно сложные композиции.

Взаимодействие химических элементов, образующих данный сплав, может быть весьма сложным. Результат взаимодействия зависит от концентрации элементов, их природы, а также от внешних параметров — температуры и давления. В результате взаимодействия различных элементов возникают химические соединения и растворы, физические и химические свойства которых зависят от состава, давления и температуры.

Прежде чем рассматривать способы описания результатов взаимодействия химических элементов, введем ряд необходимых термодинамических понятий.

Материальная система — часть пространства, выделенная по тем или иным признакам и заполненная веществом или веществами. Пространство, из которого выделена материальная система, является **внешней средой** по отношению к этой системе.

Термодинамическая система — это материальная система, между отдельными частями которой возможен обмен энергией.

Физико-химическая система — термодинамическая система, между отдельными частями которой возможен обмен веществом(ами), например с помощью диффузионных процессов.

Рассмотрим примеры систем.

Система из двух тел — ампула и помещенный в нее расплав; причем расплав не смачивает стенки ампулы и между расплавом

и ампулой нет химического взаимодействия. Совокупность этих тел составляет одну термодинамическую и две физико-химические системы (ампула и расплав).

Другой пример. Совокупность двух тел — кристалл в контакте с расплавом того же вещества — представляет одну термодинамическую и одну физико-химическую систему.

Система, которая не может обмениваться с внешней средой веществом, называется **закрытой**. Система, которая не может обмениваться с внешней средой энергией (теплотой), — **адиабатической**.

Система, которая не может обмениваться с внешней средой ни веществом, ни энергией, называется **изолированной (замкнутой)**. **Открытая система** может обмениваться с внешней средой и веществом, и энергией. Мы будем рассматривать преимущественно закрытые и открытые системы.

Системы могут находиться в равновесном и неравновесном состояниях. Под **равновесным** понимают неизменное во времени состояние системы, причем неизменность состояния не поддерживается протеканием какого-либо внешнего по отношению к системе процесса.

Гетерогенная система — физико-химическая система, внутри которой есть поверхность (поверхности) раздела, отделяющая (отделяющие) одни части системы от других, на которой (которых) происходит скачкообразное изменение, по крайней мере, одного из свойств системы. Пример гетерогенной системы — монокристалл в контакте с расплавом.

Гомогенная система — физико-химическая система, внутри которой нет ни одной поверхности раздела, на которой происходило бы скачкообразное изменение хотя бы одного из термодинамических потенциалов (или их производных) системы. Примеры гомогенных систем — монокристалл, а также поликристалл.

Фаза — это гомогенная система, находящаяся в равновесии, или совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, находящейся в равновесии. Фазами являются элементарные вещества, соединения, растворы на основе элементов или соединений.

Пример однофазной системы: кристалл кварца, а также множество кристаллов кварца.

Пример двухфазной системы — кристалл кремния, содержащий внутри или на поверхности кристалл или пленку SiO_2 ; кристалл кремния, содержащий множество кристаллов SiO_2 ; кристалл льда в воде, а также группа кристаллов льда в воде.

Для твердых кристаллических тел важнейшим признаком фазы является ее кристаллическая решетка (атомная структура). Каждая фаза обладает своей, только ей присущей кристаллической решеткой, отличающейся от решеток других фаз либо типом, либо размерами элементарной ячейки. Поэтому разные аллотропические модификации одного и того же химического элемента (α - и β -олово, α - и γ -железо и т. д.) представляют собой разные фазы. Укажем основные типы фаз в твердом состоянии.

Соединения. Признаком того, что данная фаза относится к химическим соединениям, служит отличие ее кристаллической решетки от решеток элементов, из которых она образована. Типы возможных соединений чрезвычайно многообразны (см. гл. 4—6). Соединения, как правило, обладают своим индивидуальным набором свойств.

Кристаллическую решетку соединения следует рассматривать как решетку, состоящую из подрешеток, каждая из которых построена из атомов (группы атомов) одного сорта.

Твердые растворы. Признаком образования твердого раствора служит сохранение типа решетки растворителя, но с иными размерами элементарной ячейки. Концентрация растворимого вещества может быть различной, поэтому в общем случае **раствор** — фаза переменного состава. **Твердый раствор** — это фаза переменного состава с кристаллической решеткой растворителя.

Компоненты могут образовывать растворы неограниченной и ограниченной растворимости с разной степенью этого ограничения и разной температурной зависимостью предела насыщения раствора (предела растворимости).

На основе растворителя — химического элемента — возможны два типа твердых растворов:

— **растворы замещения:** атомы растворенного элемента занимают позиции атомов растворителя в узлах его решетки, т. е. замещают их;

— **растворы внедрения:** атомы растворенного элемента занимают межузельные позиции (междоузлия) в решетке растворителя; в этом случае растворимые атомы должны быть, как правило, меньше атомов растворителя и соизмеримы или меньше размеров междоузлий (в полупроводниках часто встречаются случаи, когда растворенный элемент занимает частично позиции замещения и частично позиции внедрения, т. е. имеет место суперпозиция двух типов твердых растворов).

Неограниченная растворимость возможна только в случае растворов замещения. Как правило, в этом случае атомы растворенного вещества участвуют в формировании связей того же типа, который реализован в веществе-растворителе. В случае твердых растворов внедрения атомы растворенного вещества образуют связи иного типа.

Если твердый раствор образуется на основе соединения, то наряду с указанными двумя типами твердых растворов возможно формирование третьего типа твердого раствора — **раствора вычитания**. В этом случае один из элементов, образующих соединение, присутствует в количестве, превышающем формульное соотношение (как бы растворен в соединении стехиометрического состава), причем занимает в своей подрешетке соединения присущие ему позиции, а соответствующая часть позиций в подрешетке другого (других) элемента (ов), концентрация которого меньше стехиометрического состава, остается незанятой (вакантной), т. е. в этой подрешетке возникают вакансии.

Например, в системе Ni—Sb имеется соединение NiSb. При составе сплава 49 % (ат.) Ni

и 51 % (ат.) Sb решетка соединения NiSb сохраняется, но в подрешетке никеля позиции, соответствующие недостающему его количеству, окажутся вакантными. Таким образом, при избытке сурьмы на основе антимонида никеля образуется твердый раствор вычитания.

Твердые растворы вычитания часто образуются на основе полупроводниковых соединений, в частности соединений классов $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, а также металлических соединений, например фаз внедрения и др.

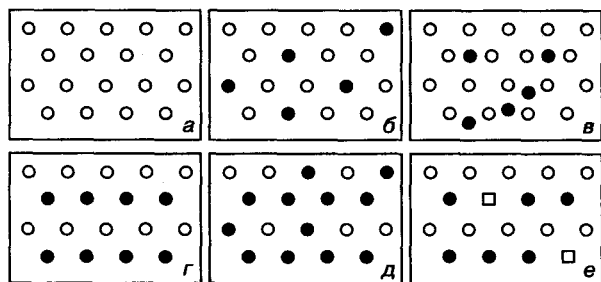


Рис. 8.1. Типы твердых растворов: а, б, в — растворитель — химический элемент (а — растворитель; б — раствор замещения; в — раствор внедрения); г, д, е — растворитель — соединение (г — растворитель; д — раствор замещения; е — раствор вычитания, квадраты — незанятые узлы)

Рассмотренные типы твердых растворов иллюстрируют схемы, приведенные на рис. 8.1.

В растворах всех типов могут реализовываться процессы упорядочения (см. ниже).

Механические смеси. Неорганические материалы могут образовывать сплавы. Сплав — это многофазное образование. Иногда в литературе пользуются устаревшим термином «механическая смесь». Реальный смысл термина таков: под **механическими смесями** подразумевают смесь из двух (или более) фаз. Фазами, образующими смесь, могут быть элементы или соединения, однако, как правило, ими являются твердые растворы на основе этих веществ. Образование смесей происходит при выделении второй фазы из пересыщенных твердых растворов, при эвтектических и эвтектоидных превращениях, при спекании разных материалов и т. п. (см. ниже).

Следует учитывать, что фаза, состоящая из нескольких химических элементов, может

быть неоднородна по химическому составу в объемах, как сопоставимых с размерами элементарной ячейки, так и значительно больших. Так, в кристалле германия или кремния, легированном примесью в концентрации 10^{19} ат./см³, один атом примеси приходится только на одну из нескольких тысяч элементарных ячеек. Под размером элементарной ячейки раствора (параметрами элементарной ячейки) подразумевают ее усредненный размер (усредненные параметры), который определяется экспериментально методами рентгеноструктурного анализа.

Твердая кристаллическая фаза может быть получена в виде монокристалла или **поликристалла**, представляющего собой совокупность зерен (или кристаллитов), различно ориентированных в пространстве. Зерна (кристаллиты) поликристалла отделены одно от другого поверхностями раздела — **границами зерен** — толщиной в несколько межатомных расстояний. Границы зерен называют **внутрифазными границами** в отличие от межфазных границ.

Компонентами системы являются химические элементы или соединения, из которых может быть построена любая фаза данной системы. Таким образом, в качестве компонентов системы могут выступать индивидуальные вещества (химические элементы и соединения). Под **числом компонентов системы** понимают минимальное число индивидуальных веществ, из которых может быть построена любая фаза данной системы. Поэтому в общем случае число компонентов системы может быть меньше числа химических элементов, входящих в состав фазы. Например, соединения InAs и InP образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Химических элементов в этом растворе три, но компонентов системы только два — оба соединения, так как при любом составе твердого раствора $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ суммарная атомная доля (As + P) должна быть равна атомной доле индия: $\text{In}_{0,5}\text{As}_{0,5-x}\text{P}_x$, и твердый раствор любого состава может быть представлен формулой $(\text{InAs})_y(\text{InP})_{1-y}$.

При введении определения «компонент» наряду с понятием «физико-химическая сис-

стве параметров системы в однокомпонентных системах выступают температура и давление¹, а в многокомпонентных — температура, давление и концентрация компонентов в каждой фазе (состав фаз).

В каждой фазе, состоящей из K компонентов, число переменных концентраций равно $(K - 1)$. Число параметров системы, которое можно изменять, не изменяя числа фаз, находящихся в равновесии, называется **числом степеней свободы**, или **вариантностью системы**². Обозначим вариантность системы S . Она равна числу независимых переменных системы; последние представляют собой разность между общим числом переменных параметров системы и числом уравнений связи. Общее число переменных параметров в системе равно $\Phi(K - 1) + 2$.

Число уравнений связи между переменными (между концентрациями компонентов в фазах) получают, исходя из требования одинаковости химического потенциала данного компонента во всех фазах системы (8.1). Химический потенциал компонента в фазе зависит от его концентрации. Эта зависимость выражается уравнением

$$\mu_i = \mu_0 + kT \ln(\gamma C_i), \quad (8.3)$$

где μ_0 — химический потенциал i -компонента в стандартном состоянии; k — постоянная Больцмана; γ — коэффициент активности i -компонента в фазе; C_i — концентрация i -компонента в фазе.

Следовательно, в условиях фазового равновесия происходит равновесное перераспределение компонентов между фазами. Например, в системе, состоящей из двух компонентов ($K = 2$), в условиях двухфазного равновесия ($\Phi = 2$) для любого из компонентов (например, для компонента 1) реализуется равенство

$$\mu_1^1 = \mu_1^2. \quad (8.4)$$

Таким образом,

$$\mu_{01}^1 + kT \ln \gamma_1^1 C_1^1 = \mu_{02}^1 + kT \ln(\gamma_2^1 C_2^1). \quad (8.5)$$

Отсюда

$$\ln \frac{\gamma_1^1 C_1^1}{\gamma_2^1 C_2^1} = \frac{\mu_{02}^1 - \mu_{01}^1}{kT} \quad (8.6)$$

или

$$\frac{C_1^1}{C_2^1} = \frac{\gamma_2^1}{\gamma_1^1} \exp \frac{\mu_{02}^1 - \mu_{01}^1}{kT}. \quad (8.7)$$

Отношение C_1^1 / C_2^1 обычно называют **равновесным коэффициентом распределения** (в рассматриваемом случае коэффициент распределения компонента 1 между фазами 1 и 2) и обозначают $k_0 = C_1^1 / C_2^1$.

Понятие о коэффициенте распределения особенно важно для случая кристаллизации (см. ниже), для которого коэффициент распределения равен отношению концентрации растворенного компонента в твердой фазе к его концентрации в жидкой фазе: $k = C_{\text{тв}} / C_{\text{ж}}$.

Распределение компонентов (точнее, распределение концентрации компонентов) между фазами характеризуется равновесными коэффициентами распределения, значения которых получают из уравнений связи типа уравнения (8.7). Число уравнений связи для общего случая гетерогенного равновесия в многофазной системе равно числу нижних строк системы (8.1): $K(\Phi - 1)$.

Таким образом, вариантность системы, состоящей из K компонентов и Φ фаз, когда в качестве внешних параметров выступают только P и T , равна

$$S = (K - 1)\Phi + 2 - K(\Phi - 1). \quad (8.8)$$

Раскрытие скобок и приведение подобных в уравнении (8.8) дает выражение, названное **правилом фаз Гиббса**:

$$S = K - \Phi + 2. \quad (8.9)$$

¹ Такие внешние параметры, как характеристики полей (например, электрических), в которых находятся фазы, при анализе физико-химических равновесий обычно не учитывают, полагая, что они остаются постоянными.

² Возможно и такое представление: вариантность (S) системы определяет минимальное число независимых параметров (переменных), выбор которых (в пределах данной фазы) обуславливает остальные параметры системы.

В тех случаях, когда число внешних параметров уменьшается на единицу ($P = \text{const}$ или $T = \text{const}$), правило фаз записывают следующим образом:

$$C = K - \Phi + 1. \quad (8.10)$$

Если же внешние параметры постоянны (т. е. $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$), правило фаз имеет вид

$$C = K - \Phi. \quad (8.11)$$

Для анализа фазовых равновесий правило фаз применяют в виде (8.9), (8.10) или (8.11) в зависимости от условий, в которых находится система.

Фазовые равновесия можно описывать как аналитически, так и графически. Для графического описания используют диаграммы фазовых равновесий или фазовые диаграммы¹. Диаграмма фазового равновесия многокомпонентной системы ($K \neq 1$) — геометрическое изображение фазовых состояний (равновесий и превращения фаз), которые реализуются при тех или иных параметрах в результате взаимодействий компонентов, составляющих систему. Диаграмма фазового равновесия однокомпонентной системы представляет собой геометрическое изображение фазовых состояний, которые реализуются при изменении тех или иных внешних параметров.

Диаграммы фазового равновесия многокомпонентных систем строят в координатах P — T — X (где X — концентрация компонентов), а однокомпонентных систем — в координатах P — T . Каждая точка диаграммы фазового равновесия характеризует параметры физико-химических систем, образующихся в результате взаимодействия компонентов, составляющих диаграмму фазового равновесия. Как подчеркнул В. М. Глазов, диаграмма фазовых равновесий «аккумулирует в себе громадную

термодинамическую информацию, извлечение которой возможно на основе сочетания графического и аналитического методов химической термодинамики».

Основоположник физико-химического анализа академик Н. С. Курнаков писал, что в диаграмме фазового равновесия «химия получает международный геометрический язык, аналогичный языку химических формул, но гораздо более общий, все детали процесса химического взаимодействия, например, плавление определенных соединений, образование жидких и твердых растворов находят точное и определенное отражение в том геометрическом комплексе поверхностей, линий и точек, который образует химическую диаграмму» (т. е. фазовую диаграмму. — Прим. авт.).

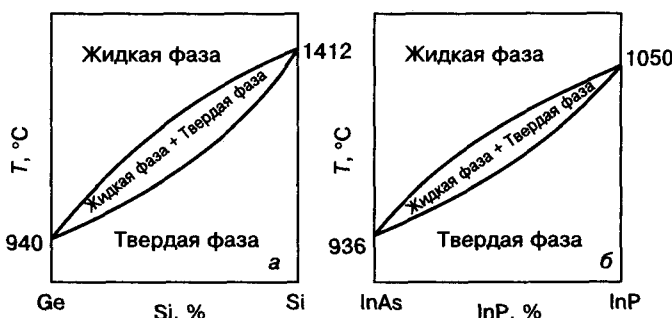


Рис. 8.2. Диаграммы фазового равновесия Ge—Si (а) и InAs—InP (б)

На рис. 8.2 показаны диаграммы фазового равновесия двух систем: элементарных полупроводников Ge—Si и полупроводниковых соединений класса $A^{III}B^V$ (InAs—InP). В первой из них компонентами системы являются германий и кремний, во второй — соединения InP и InAs, а не химические элементы индий, мышьяк и фосфор².

Диаграмма фазового равновесия изображает фазовый состав системы при различных концентрациях компонентов (X), температурах (T) и давлениях (P). Диаграммы являются

¹ Фазовые диаграммы (или диаграммы фазовых равновесий) иногда называют диаграммами состояния; это не точно, правильно было бы называть их диаграммами состояния фаз, которые реализуются при взаимодействии компонентов (например, не диаграмма состояния системы Ge—Si, а диаграмма состояния фаз, которые реализуются и находятся в равновесии при взаимодействии Ge и Si).

² Следует иметь в виду, что не всякая двойная диаграмма, в которой компонентами являются соединения, представляет собой диаграмму фазового равновесия. Возникающие при этом ограничения рассмотрены в гл. 11.

пространственными. Мерность пространства зависит от числа параметров, функцией которых является фазовый состав. Эти параметры и есть координаты, в которых строится диаграмма.

Диаграммы фазового равновесия в координатах концентрация—температура (диаграммы T — X) для двухкомпонентных систем изображаются на плоскости. Простейший пример такой диаграммы показан на рис. 8.2. Для трехкомпонентных систем диаграммы строят в трехмерном пространстве. Диаграммы систем с числом компонентов больше трех требуют специальных сложных приемов построения. Если параметром является также давление, то и для двухкомпонентных систем диаграммы являются трехмерными (P — T — X -диаграммы). С помощью диаграммы фазового равновесия для данных условий можно определить следующее: 1) число фаз в системе; 2) относительное количество каждой из фаз; 3) состав каждой фазы и ее природу (чистый компонент, раствор, соединение); 4) характер фазовых превращений.

Следует иметь в виду, что диаграмма фазового равновесия без специальных пояснений не дает информации об атомном строении фаз и их кристаллической решетке. Это самостоятельный вопрос, знание которого важно для характеристики системы и понимания свойств фаз. Диаграмма в настоящее время может считаться полностью достоверной только после того, как с помощью рентгеноструктурного анализа расшифровано атомное строение каждой из твердых фаз данной системы.

Изменения фазового состава в принципе могут быть выведены термодинамически из анализа изменения термодинамических потенциалов. Однако из-за недостатка количественных термодинамических данных сегодня этот метод применяют лишь как качественный или в лучшем случае как полуколичественный. Расчеты диаграммы фазового равновесия ведут с использованием ЭВМ (подробнее см. ниже).

Главными методами построения диаграмм на сегодняшний день являются методы физико-химического анализа, основы которого

были разработаны академиком Н. С. Курнаковым и его школой.

Физико-химический анализ базируется на изучении функциональной зависимости между значениями физических свойств и параметрами X , T , P . Знание этих зависимостей позволяет устанавливать физико-химическую природу фаз и границы их существования.

Для построения диаграмм фазового равновесия используют различные экспериментальные методы, в том числе термографический, микрорентгеноспектральный, рентгеноструктурный, дилатометрический и др. Сущность термографического и дилатометрического методов построения диаграмм заключается в том, что для сплава данного состава температуры фазовых превращений («критические точки») определяются по неплавному или скачкообразному изменению энтальпии H или объема V системы, фиксируемому на кривых температура—время или температура—объем в процессе охлаждения или нагрева сплава. Установив таким образом критические точки для серии сплавов данной системы, можно построить диаграмму. Этими методами определяются только фазовые превращения первого рода. **Фазовые превращения первого рода** — полиморфные (аллотропические) превращения, плавление, кристаллизация и т. п. — сопровождаются скачкообразным изменением первых частных производных термодинамических потенциалов, например:

$$\frac{\partial(G/T)_P}{\partial(1/T)_P} = H; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S.$$

Следовательно, фазовые превращения первого рода сопровождаются скачкообразными изменениями энтальпии, объема и энтропии фазы.

В то же время при некоторых, реже встречающихся переходах из одного фазового состояния в другое (ферромагнитное $\rightleftharpoons$ парамагнитное, сверхпроводящее $\rightleftharpoons$ несверхпроводящее, упорядоченное $\rightleftharpoons$ неупорядоченное) скачкообразно изменяются не первые (они непрерывны), а вторые производные термодинамических потенциалов, в частности

$$\left[\frac{\partial^2(G/T)}{\partial(1/T)^2} \right]_P = \left[\frac{\partial H}{\partial(1/T)} \right]_P = C_p;$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \beta_V; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -\frac{C_p}{T}.$$

Эти фазовые превращения, сопровождаемые скачкообразным изменением коэффициента сжимаемости β_V и теплоемкости C_p , относятся к **фазовым превращениям второго рода**.

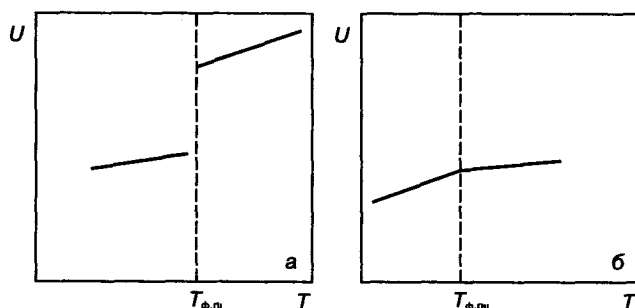


Рис. 8.3. Изменение параметров фаз при фазовых переходах I (а) и II рода (б) (из кн.: Матвеева Н. М., Козлов Э. В. Упорядоченные фазы в металлических системах. — М.: Наука, 1989): U — внутренняя энергия фазы; $T_{ф.п}$, $T_{ф.п\text{II}}$ — температура фазового перехода I и II рода соответственно

На рис. 8.3 показано изменение ряда параметров фаз при переходах первого (I) и второго (II) рода (в соответствии с классификацией по П. Эренфесту). Различия в фазовых переходах (превращениях) I и II рода можно в ряде случаев объяснить, исходя из различий атомных механизмов этих двух типов превращений. Рассмотрим фазовые превращения в однокомпонентной системе. В этом случае при температуре фазового перехода изобарно-изотермные потенциалы (G) фаз равны: $G_1 = G_2$.

В условиях фазового перехода I рода возможны промежуточные метастабильные состояния, при этом фазовые превращения развиваются, как правило, в локальных объемах превращающейся фазы (см. рис. 8.3, а). Для реализации фазового перехода I рода в большинстве случаев необходимо образование критического зародыша новой фазы (см. гл. 18).

Фазовые переходы II рода (фазовые превращения, которые реализуются, как правило, во всем объеме превращающейся фазы) не требуют образования критического зародыша новой фазы; в случае фазовых переходов II рода не возникают промежуточные (метастабильные) состояния (см. рис. 8.3, б).

Примером фазового перехода I рода, в котором возможно формирование промежуточных (метастабильных) состояний, является распад пересыщенного твердого раствора с образованием критического зародыша новой фазы (рис. 8.4). Рассмотрим превращения сплава состава X. При температуре T_p и выше равновесным является однофазное состояние сплава (твердый раствор α), а при температуре ниже T_p — двухфазное состояние (в равновесии находятся два твердых раствора α и β). При охлаждении сплава X от температуры T_p со скоростью, обеспечивающей протекание процесса распада однофазного раствора (α) на два, образуется равновесный двухфазный сплав ($\alpha + \beta$). Если же сплав X охлаждать с большей скоростью, то распад может не произойти или произойти не полностью.

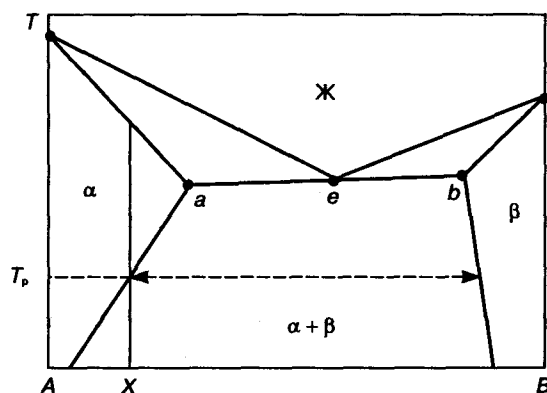


Рис. 8.4. Диаграмма двухкомпонентной системы А—В, в которой возможны фазовые переходы I рода. T_p — температура, при которой сплав X насыщен компонентом В и ниже которой реализуется твердофазное превращение I рода

Распространенным методом физико-химического анализа является также построение диаграмм состав—свойство. Для данного состава можно построить диаграммы температура—свойство, давление—свойство и т. д.

Как показал Н. С. Курнаков и как подтверждает огромный фактический материал, в основе геометрического анализа диаграмм состав—свойство (или в общем случае переменный фактор—свойство) лежат два общих принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия.

Согласно **принципу непрерывности**, при непрерывном изменении химического состава системы (или других переменных факторов — T и P), не сопровождающемся изменением фазового состава (числа фаз), непрерывно изменяются и свойства системы.

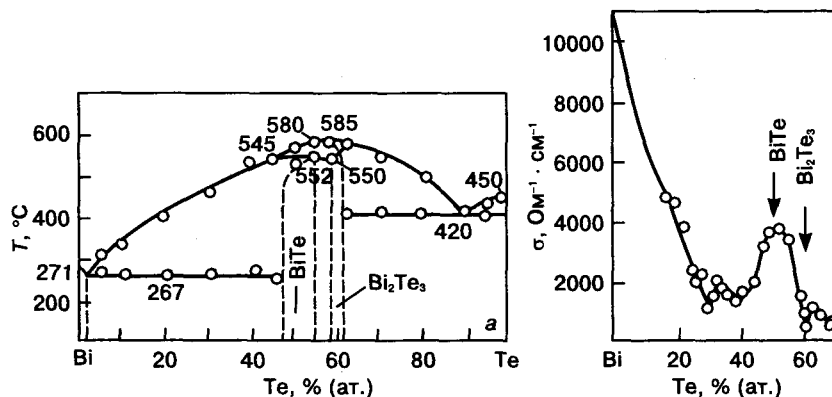


Рис. 8.5. Диаграмма фазового равновесия Bi—Te (а) и зависимость удельной электропроводности σ от состава сплавов этой системы при 300 К (б)

Например, непрерывное изменение электропроводности в системах Cu—Au, Ge—Si при изменении концентрации от 0 до 100 % означает, что компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов. Резкие изменения электропроводности, которые наблюдаются в системе Bi—Te (рис. 8.5), соответствуют концентрациям, при которых изменяется число фаз в системе. Максимум или минимум электропроводности отвечает составу фазы, представляющей собой соединение (см. рис. 8.5).

Согласно **принципу соответствия**, каждой фазе и каждому фазовому равновесию отвечает определенный геометрический образ на диаграмме фазового равновесия. На основе принципа соответствия создана «азбука» построения диаграмм фазового равновесия. Принцип соответствия более «емкий», чем принцип непрерывности.

В рамках принципа соответствия могут быть сформулированы не только положения, позволяющие построить диаграмму фазовых равновесий, но и облегчающие их анализ.

1. По линиям в двойных диаграммах и по поверхностям в тройных диаграммах граничат фазовые области, число фаз в которых различается между собой на единицу.

2. Все наклонные линии (поверхности) представляют собой геометрическое место точек растворов предельной концентрации на основе соответствующих фаз. Наклон линий (поверхностей) характеризует температурную зависимость этих предельных концентраций.

3. Мерность геометрических элементов, характеризующих то или иное фазовое равновесие, отвечает вариантности соответствующего фазового равновесия. На основе этого положения, базирующегося на правиле фаз Гиббса, строят фазовые диаграммы. Фазовые равновесия (фазовые превращения) в диаграммах фазовых равновесий изображают с помощью сопряженных элементов (точек, линий, поверхностей). Например,

на любой фазовой диаграмме (одно-, двух- или трехкомпонентной) сопряженные точки характеризуют составы фаз, претерпевающих невариантные ($C = 0$) превращения; сопряженные линии — составы фаз, претерпевающих моновариантные превращения ($C = 1$); сопряженные поверхности — составы фаз, претерпевающих дивариантные превращения ($C = 2$).

Из правила фаз Гиббса (8.9) вытекает, что вариантность того или иного фазового равновесия изменяется с изменением числа компонентов системы и (или) с изменением внешних параметров системы. Поэтому подобные фазовые равновесия в различных системах описываются разными сопряженными элементами, например: трехфазное равновесие в двухкомпонентной системе, построенной в координатах T — X , описывается точками, а в трехкомпонентной системе, построенной в тех же координатах, — линиями.

Свойства, чаще всего используемые для построения фазовых диаграмм, приведены в табл. 8.1.

Для получения надежных выводов о строении диаграммы фазового равновесия целесообразно изучать не одно, а совокупность нескольких физических свойств. Важными методами определения числа фаз и их количества являются рентгеноструктурный и металлографический анализы. При построении, а также при анализе фазовых диаграмм пользуются прежде всего правилом фаз Гиббса.

В случае $C = 0$ систему принято называть *инвариантной*. Она может существовать только при неизменных условиях. Изменение хотя бы одного из параметров системы вызовет изменение числа сосуществующих в равновесии фаз. При $C = 1$ система *моновариантна*, и только один параметр может быть изменен без одновременного изменения числа

равновесных фаз. При $C = 2$ система *дивариантна*: только два параметра могут быть изменены одновременно без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

Пример. Рассмотрим кристаллизацию кремния ($T_{плSi} = 1412^\circ\text{C}$) из расплава, нагретого до 1500°C , при постоянном давлении. Число внешних параметров — один (температура), число компонентов — один. При охлаждении расплава от 1500 до 1412°C система *однофазна*. Тогда $C = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 1 = 1$, т. е. температуру в этом интервале можно изменять, при этом число фаз останется неизменным.

При достижении 1412°C появляется вторая (твердая) фаза, в этом случае $C = 1 + 1 - 2 = 0$. Это означает, что пока будут существовать две фазы, система является *инвариантной*. Следовательно, в общем случае в физико-химической системе будет под-

держиваться постоянная температура за счет выделения теплоты кристаллизации. На графике $T = f(\tau)$ существует площадка ($T = \text{const}$), протяженность которой равна времени от начала до конца кристаллизации (τ — время).

После завершения кристаллизации в системе останется только одна твердая фаза, опять $\Phi = 1$ и $C = 1$.

При переходе вещества из одного фазового состояния в другое во внешнюю среду выделяется (или поглощается) дополнительное количество энергии. Эта энергия называется **теплотой фазового перехода** и равна разности энтальпий старой и новой фаз. Ниже указан ряд фазовых переходов первого рода и соответствующие им теплоты фазовых переходов:

1. Твердая фаза $\rightleftharpoons$ жидкая фаза — теплота плавления (кристаллизации).

2. Твердая фаза I $\rightleftharpoons$ твердая фаза II — теплота перекристаллизации, теплота полиморфного превращения.

Таблица 8.1. Свойства, наиболее часто используемые для построения фазовых диаграмм

Свойства (класс)	Величина, характеризующая свойство	Единица измерения
Тепловые	Теплота фазового перехода	Дж/моль
	Теплота образования	Дж/моль
	Удельная теплоемкость	Дж/(кг · К)
	Температура фазового перехода	К
Электрические	Удельное электросопротивление ТермоЭДС	Ом · см мВ/К
Магнитные	Магнитная проницаемость	—
Объемные	Плотность	г/см ³
	Коэффициент теплового расширения	К ⁻¹
Механические	Твердость (микротвердость)	МПа, Н/мм ²
Структурные параметры	Период решетки	нм

Таблица 8.2. Значения теплот и энтропий плавления некоторых элементов

Элемент	Подгруппа Периодической системы	Порядковый номер элемента	Теплота плавления, кДж/моль	Энтропия плавления, Дж/(моль · К)
Fe	VIII A	26	15,50	8,57
W	VIA	74	35,28	—
Si	IV B	14	49,82	29,50
Ge	IV B	32	37,05	30,62
S	VIB	16	1,72	4,39
Se	VIB	34	6,70	13,60

Таблица 8.3. Значения теплот и энтропий плавления некоторых полупроводниковых соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$

Соединение	Средний порядковый номер соединения	Теплота плавления, кДж/моль	Энтропия плавления, Дж/(моль · К)
AlSb	32	82,06	61,6
GaSb	41	65,30	66,3
InSb	50	47,73	59,8
GaAs	32	105,40	69,8
InAs	41	77,04	63,4

3. Твердая фаза $\rightleftharpoons$ газ — теплота сублимации.

4. Жидкая фаза $\rightleftharpoons$ газ — теплота испарения.

Для случаев 1, 3 и 4 характерны существенно бóльшие абсолютные значения тепловых эффектов, чем для случая 2.

Так, при плавлении ромбической серы энтальпия ($\Delta H_{\text{пл}}$) изменяется на 39,64 Дж/г, тогда как при полиморфном превращении ромбической серы (α -S) в моноклинную (β -S) изменение энтальпии составляет только 0,93 Дж/г (α -S $\leftrightarrow$ β -S) при 95,6 °С. В табл. 8.2 и 8.3 приведены значения теплот плавления (кристаллизации) и энтропий плавления некоторых элементов и соединений. Из табл. 8.2 видно, что чем прочнее связь (см. табл. 1.2), тем в общем случае выше величина $\Delta H_{\text{пл}}$. Об этом же свидетельствуют и данные табл. 8.3: значение энтропии плавления ($\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$) характеризует степень полноты разрушения химических связей при плавлении: чем больше величина $\Delta S_{\text{пл}}$, тем больше нарушены химические связи при переходе вещества из твердого состояния в жидкое.

Глава 9

Т—Х-ДИАГРАММЫ. ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

§ 1. Правила построения фазовых диаграмм в координатах Т—Х

Фазовые диаграммы двойных конденсированных систем (рис. 9.1) строятся в координатах температура—концентрация (Т—Х). В практическом материаловедении иногда пользуются массовыми процентами (проценты по массе), но при анализе природы образующихся фаз, изучении закономерностей, определяющих предельные концентрации твердых растворов, и в других подобных случаях следует применять атомные проценты (или атомные доли).

Для систем, в которых одним из компонентов является полупроводник (химический элемент или соединение), наряду с диаграммами, построенными в обычном масштабе (см.

рис. 9.1, б, в), строят диаграммы, на которых в области, примыкающей к полупроводнику, концентрацию растворенного компонента указывают в атомах на кубический сантиметр (см. рис. 9.1, а). Это вызвано тем, что концентрацию носителей заряда в полупроводниках измеряют в кубическом сантиметре и в тех случаях, когда растворенное вещество (примесь) «поставляет» носители заряда, удобно концентрацию носителей и примесей измерять в одних единицах. Кроме того, предельная растворимость примесей в полупроводниках во многих случаях невелика: ~0,1—0,01 % (ат.), концентрация примесей, используемых для легирования полупроводников, составляет 10^{14} — 10^{19} ат./см³, т. е. 10^{-6} — 10^{-1} % (ат.). При таких содержаниях примесей важно показать на фазовых диаграммах об-

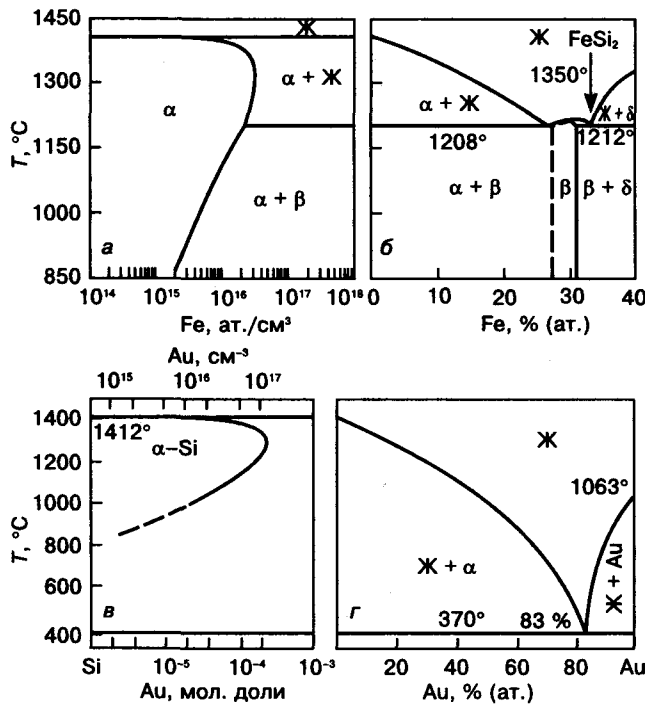


Рис. 9.1. T - X -фазовые диаграммы двухкомпонентных систем Si-Fe (а, б) и Si-Au (в, г), построенные в различных масштабах по оси концентраций

ласти, в которых концентрация компонентов при малых ее значениях изменяется на порядок величины. Логарифмический масштаб позволяет это сделать.

Пересчет концентраций компонентов 1 и 2 из одного масштаба в другой осуществляют по следующим формулам:

$$X_1^a = \frac{X_1^m/A_1}{(X_1^m/A_1) + (X_2^m/A_2)} 100; \quad (9.1)$$

$$X_1^m = \frac{X_1^a A_1}{X_1^a A_1 + X_2^a A_2} 100; \quad (9.2)$$

$$X^a = \frac{X_{\text{ат./см}^3}}{N} 100; \quad (9.3)$$

$$X_{\text{ат./см}^3} = \frac{X^a N}{100}, \quad (9.4)$$

где X_i^a , X_i^m — концентрация i -го ($i = 1, 2$) компонента в атомных и массовых процентах соответственно; A_1 , A_2 — атомные массы компонентов 1 и 2; $X_{\text{ат./см}^3}$ — количество атомов

примеси в 1 см^3 ; N — общее число атомов в 1 см^3 ($N = n/V$); V — объем элементарной ячейки; n — число атомов, приходящихся в решетке на долю одной элементарной ячейки.

На диаграмме фазового равновесия двойных систем изображают фазовые области, отделенные одна от другой линиями диаграммы.

Любую точку на диаграмме можно считать фигуративной точкой сплава, характеризующей его состояние. Проекция точки на ось X соответствует составу сплава, на ось T — температуре, при которой он рассматривается.

Фигуративная точка указывает также на фазовый состав сплава при данной температуре. Если фигуративная точка расположена в однофазной области, то состав фазы совпадает с составом сплава; если — в двухфазной, то состав фаз, находящихся в равновесии при данной температуре, лежит на сопряженных кривых и определяется с помощью коноды, проходящей через эту точку. **Конодой** (см. гл. 4) называют отрезок изотермы в пределах двухфазной области, пересекающий границы этой области в точках, лежащих на сопряженных кривых. В свою очередь, эти точки являются фигуративными точками равновесных при данной температуре фаз. Таким образом, конода соединяет точки, характеризующие составы фаз, находящихся в равновесии.

Количественное соотношение равновесных при данной температуре фаз определяют с

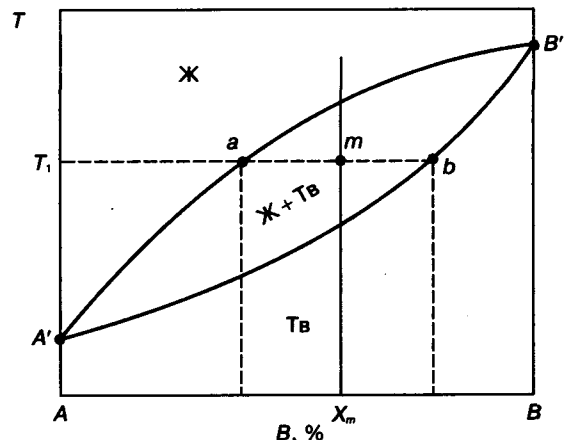


Рис. 9.2. Фазовая диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях (схема). В двухфазной области показана конода ab

помощью **правила рычага**, которое формулируют так. Отношение массовых (объемных) количеств (Q) фаз, находящихся в равновесии при данной температуре, обратно пропорционально отношению отрезков коноды, заключенных между фигуративной точкой сплава и фигуративными точками соответствующих фаз.

В качестве примера на рис. 9.2 показана диаграмма с неограниченной растворимостью. Сплав состава X_m при температуре T_1 состоит из двух фаз: жидкой состава a и твердой состава b . Количественное соотношение фаз равно:

$$\frac{Q_{ж.а}}{Q_{тв.б}} = \frac{mb}{ma}. \quad (9.5)$$

Абсолютные количества жидкой $Q_{ж}$ и твердой $Q_{тв}$ фаз равны

$$Q_{ж.а} = Q_{спл} \frac{mb}{ab};$$

$$Q_{тв.б} = Q_{спл} \frac{ma}{ab};$$

где $Q_{спл}$ — полная масса сплава.

§ 2. Диаграммы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Двойные системы А—В, компоненты А и В которых неограниченно растворяются

друг в друге в жидком и твердом состояниях, могут быть образованы как химическими элементами, так и соединениями, например: системы Ge—Si, Cu—Au, InSb—GaSb, AlAs—GaAs. При этом системы, образованные соединениями, называют **квазидвойными**, так как они представляют собой политермические сечения соответствующих многокомпонентных фазовых диаграмм (например, система InSb—GaSb — политермическое сечение тройной системы In—Ga—Sb, проходящее через соединения InSb и GaSb). Оба компонента двойной (или квазидвойной) системы должны обладать одинаковым типом как химических связей, так и кристаллических решеток (т. е. быть изоморфными). При этом атомные радиусы компонентов (или периоды элементарных ячеек) должны различаться своими размерами не более чем на 10—15 % (ΔR или $\Delta a \approx 10+15\%$). Тип твердых растворов, образующихся в таких системах, — растворы замещения.

В табл. 9.1 приведены данные о некоторых известных системах с неограниченной растворимостью, а на рис. 9.3 и 9.4 показаны их диаграммы фазовых равновесий.

Линия $A'aB'$ (см. рис. 9.2), выше которой все сплавы находятся в жидком состоянии, — **линия ликвидус**. Эта линия имеет еще и другой смысл: она представляет собой геометрическое место точек, характеризующих состав жидкого раствора с предельной концентрацией растворенного вещества при температуре ликвидус.

Таблица 9.1. Двойные системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях

Компоненты	Структура решетки	Δa , %	Компоненты	Структура решетки	Δa , %
Металлические твердые растворы			Полупроводниковые твердые растворы		
Au—Cu	ГЦК	11,2	Ge—Si	Алмаз	10,4
Ag—Cu	»	11,3	InAs—InP	Сфалерит	3,2
Au—Pd	»	5,0	GaAs—InSb	»	12,5
Ni—Cu	»	3,0	GaAs—GaSb	»	8,0
Fe—Cr	ОЦК	9,9	GaAs—GaP	»	3,0
Mo—W	»	9,9	GaAs—InAs	»	8,0
V—Ti	»	2,0	CdTe—HgTe	»	0,3
Ti—Mo	»	5,0	PbTe—SnTe	NaCl	3,0
			Bi ₂ Te ₃ —Bi ₂ Se ₃	Тетрадимит	8,0
			Bi ₂ Se ₃ —Sb ₂ Te ₃	»	8,0

Линия $A'bB'$, ниже которой все сплавы находятся в твердом состоянии, — **линия солидус**. Линии ликвидус и солидус являются сопряженными: на них лежат точки, которые характеризуют составы жидкой и твердой фаз, равновесных при данной температуре (эти

точки могут быть соединены конодами). Кроме того, линия солидус — геометрическое место точек, характеризующих состав твердого раствора с предельной концентрацией растворенного вещества при температуре солидус. Область, ограниченная сопряженными линиями $A'aB'$ и $A'bB'$, — двухфазная область сосуществования жидкой и твердой фаз: жидкого и твердого растворов.

Рассмотрим кристаллизацию одного из сплавов подобной системы на примере сплава системы Ge—Si, содержащего 70 % Si (см. рис. 9.3, а и б). До температуры T_1 сплав находится в состоянии жидкого (Ж) раствора и при охлаждении не претерпевает фазовых превращений, но с понижением температуры в этой области возрастает степень насыщенности раствора. При температуре T_1 жидкий раствор оказывается предельно насыщенным кремнием, ниже этой температуры из жидкого раствора начинает выделяться твердый раствор α , более богатый кремнием, чем исходный жидкий раствор, в результате чего жидкий раствор обедняется кремнием. Первые выделяющиеся кристаллы α имеют состав, отвечающий фигуративной точке a , т. е. 90 % Si и 10 % Ge. В процессе охлаждения от T_1 до T_3 происходит дальнейшая кристаллизация сплава, в ходе которой количество жидкой фазы уменьшается, а твердой — увеличивается. При T_3 исчезают последние капли жидкого раствора.

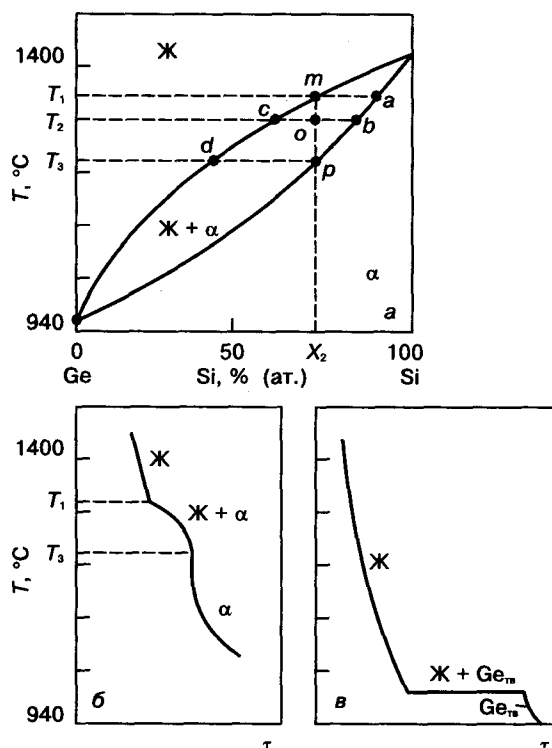


Рис. 9.3. Фазовая диаграмма системы Ge—Si (а) и кривые охлаждения сплава 30 % Ge + 70 % Si (б) и чистого германия (в). τ — время охлаждения

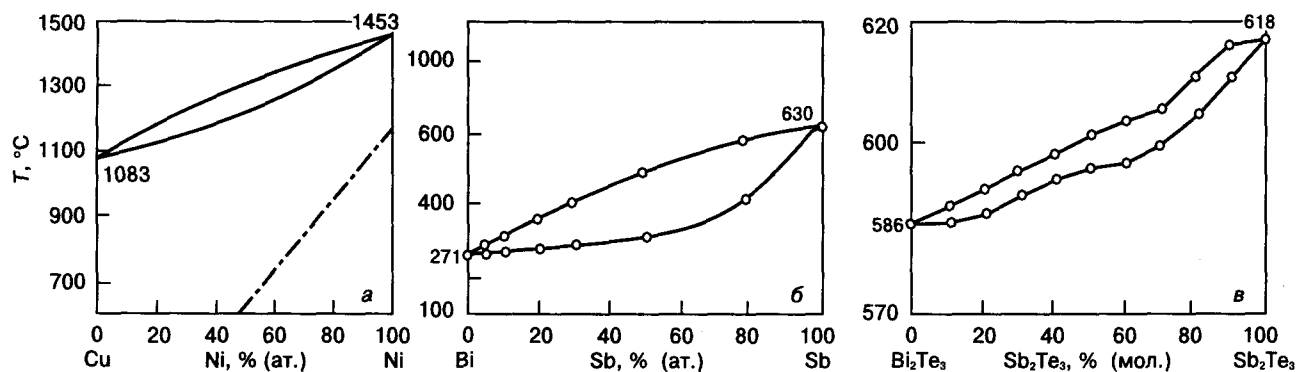


Рис. 9.4. Фазовые диаграммы с неограниченной растворимостью различных систем: а — Cu—Ni; б — Bi—Sb; в — Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3

Доли жидкой и твердой фаз, сосуществующих при каждой данной температуре, определяют по правилу рычага. Так, при T_2

$$\frac{Q_{\text{тв}}}{Q_{\text{ж}}} = \frac{oc}{ob}.$$

Кроме того, в ходе кристаллизации от T_1 до T_3 (см. рис. 9.3, а) изменяются составы жидкой и твердой фаз. Если процесс идет с очень малой скоростью — так, что все превращения, в частности процессы диффузии, успевают совершиться в соответствии с фазовой диаграммой, то состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидус от точки m до точки d , а состав твердой фазы — по линии солидус от точки a до точки p .

Подчеркнем, что обе фазы — и исчезающая в процессе кристаллизации, и возникающая — обогащаются в ходе кристаллизации одним и тем же компонентом: в рассматриваемом случае — германием. Это одновременное обогащение одним и тем же компонентом происходит за счет одновременного уменьшения количества фазы, более богатой этим компонентом (в нашем случае — жидкой фазы, которая более богата германием, чем твердая фаза). По окончании процесса кристаллизации имеется только твердая фаза. Если процесс кристаллизации прошел в равновесных условиях и процессы диффузии обеспечили выравнивание концентрации компонента в твердой фазе, ее состав отвечает составу исходного жидкого раствора (в рассмотренном примере это твердый раствор, содержащий 70 % Si и 30 % Ge).

Число степеней свободы для однофазных областей будет равно двум: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$. Следовательно, в таких областях можно независимо менять два параметра — температуру и концентрацию одного из компонентов в данной фазе, не изменяя при этом числа фаз, находящихся в равновесии; на рис. 9.3, а в подобной области в равновесии находится одна фаза. Действительно, при данной температуре в однофазном состоянии могут находиться как жидкие, так и твердые растворы разного состава. Поэтому для однозначного определения со-

стояния системы нужно указать два параметра: температуру и состав.

Число степеней свободы для двухфазной области будет равно единице: $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Таким образом, в двойной конденсированной системе из трех переменных параметров — температуры и концентрации одного из компонентов в двух фазах — независимым является только один. Выбрав, например, некоторую температуру, тем самым фиксируем состав равновесных при данной температуре фаз. При температуре T_2 (см. рис. 9.3, а) в равновесии находятся жидкая фаза, характеризующаяся фигуративной точкой c , и твердая фаза, определяемая точкой b . В то же время каждому составу жидкой фазы, в частности точке c , соответствуют фиксированные температура T_2 и состав твердого раствора b .

Нонвариантное равновесие ($C = 0$) в двойной конденсированной системе (например, Ge—Si) не реализуется. Нонвариантное равновесие имеет место только при температуре кристаллизации (плавления) чистых компонентов — германия и кремния, т. е. тогда, когда эта система переходит в однокомпонентную ($K = 1$). В этих случаях $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$.

Соответственно кривая охлаждения чистого компонента (см. рис. 9.3, в) отличается от кривой охлаждения двухкомпонентного сплава (см. рис. 9.3, б).

Твердые растворы систем с неограниченной растворимостью, приведенных в табл. 9.1, находят широкое практическое применение: растворы соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ — в качестве материалов оптоэлектроники, растворы соединений $A_2^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$ — низкотемпературных термоэлектрических материалов, растворы Ge—Si — в качестве термоэлектрических материалов и материалов микроэлектроники.

Твердые растворы металлических систем с неограниченной растворимостью используют как контактные материалы (например, сплавы на основе золота), как материалы для электровакуумных приборов (в частности, Cu—Ni), как нержавеющие (Fe—Cr) и тугоплавкие (Mo—W, Mo—Ti, V—Ti) материалы. На рис. 9.4 приведены фазовые диаграммы некоторых из указанных систем.

§ 3. Построение и анализ диаграмм с неограниченной растворимостью по данным об изменении термодинамического потенциала. Коэффициент распределения

Равновесным состоянием фазы будет то, которое характеризуется минимумом термодинамического потенциала фазы. В случае $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ — минимумом изобарно-изотермного потенциала фазы, определяемого по формуле

$$G = U + PV - TS,$$

где U — внутренняя энергия фазы, в частности для твердой фазы, равная сумме $U_0 + U_T + U_E$ (здесь U_0 — потенциальная энергия решетки при $T = 0$ К; U_T — энергия тепловых колебаний атомов при данной температуре; U_E — энергия упругих искажений решетки за счет растворения примесных атомов и дефектов); P — внешнее давление; V — объем, занимаемый фазой; S — энтропия; T — абсолютная температура. Энтальпия фазы $H = U + PV$ ¹.

Энтропия всегда положительна и возрастает с повышением температуры, поэтому с ростом температуры G уменьшается (рис. 9.5).

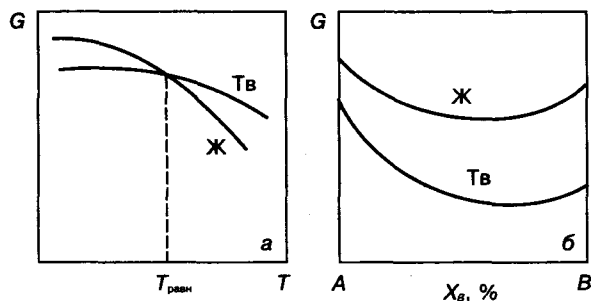


Рис. 9.5. Зависимости изобарно-изотермного потенциала для жидкой и твердой фаз от температуры (а) и состава (б): а — составы жидкой и твердой фаз постоянны; б — переменный состав жидкой и твердой фазы при $T = \text{const}$ (при этой температуре в равновесном состоянии находится твердая фаза)

Если сравнить температурные зависимости G для двух фаз, то наклон кривых, построенных в координатах G — T , всегда будет различным. В частности, наклон кривой $G = f(T)$ будет круче у той фазы, у которой S больше. Энтропия жидкой фазы больше энтропии твердой фазы того же состава, поэтому кривая $G_{\text{ж}} = f(T)$ с повышением температуры для жидкой фазы снижается резче, чем кривая $G_{\text{тв}} = f(T)$ для твердой фазы. Точка пересечения этих кривых $T_{\text{равн}}$, при которой $G_{\text{тв}} = G_{\text{ж}}$, соответствует температуре фазового равновесия. Ниже или выше этой температуры стабильна та из фаз, у которой значение G меньше.

Рассмотрим концентрационную зависимость G в системе, образованной компонентами A и B . В идеальном случае, когда компоненты A и B совсем не растворяются друг в друге, любой сплав данной системы представляет собой механическую смесь компонентов A и B , и его изобарно-изотермный потенциал находят по правилу аддитивности.

Если же компонент B растворим в компоненте A , то вплоть до состава, отвечающего предельной концентрации (X_B), зависимость $G = f(X_B)$ будет иметь вид непрерывной провисающей кривой (обращенной выпуклостью вниз), так как равновесное растворение связано с уменьшением G раствора.

Рассмотрим ход кривой (изотермы) $G = f(X_B)$ вблизи компонента A (см. рис. 9.5, б), т. е. в области очень разбавленных растворов. Химический потенциал компонента B (μ_B) в растворе фиксированного состава равен $(\partial G / \partial X_B)_{T, X}$ и, следовательно, равен тангенсу угла α между касательной, проведенной к кривой $G = f(X_B)$ в точке, отвечающей составу раствора, и осью концентраций X :

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial X_B} \right)_{T, X} = \text{tg } \alpha. \quad (9.6)$$

Для идеальных растворов зависимость химического потенциала компонента от состава

¹ В общем случае равновесное состояние системы определяется минимумом того термодинамического потенциала (G , U , H или F), который описывает ее состояние при выбранных переменных параметрах.

и температуры может быть представлена формулой

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln X_B; \quad (9.7)$$

здесь μ_B^0 — химический потенциал одного моля чистого компонента В (величина, зависящая только от природы компонента В); R — универсальная газовая постоянная, равная kN_A , где k — постоянная Больцмана; N_A — число Авогадро.

Для бесконечно разбавленных растворов $X_B \rightarrow 0$. Это означает, что в случае идеального раствора кривая $G = f(X_B)$ касается оси ординат. Особенно важно резкое уменьшение изобарно-изотермного потенциала раствора, свидетельствующее о том, что в этих случаях процесс всегда должен идти в сторону «загрязнения» чистого компонента¹.

Этот вывод важно учитывать при разработке процессов получения высокочистых металлических, полупроводниковых и диэлектрических материалов, сводя к минимуму практически неизбежные загрязнения высокочистых материалов из окружающей среды, материалов контейнеров (тиглей) и т. д.

Протяженность области существования раствора (как твердого, так и жидкого) определяется рядом его характеристик, в том числе и термодинамических. Введем эти характеристики для двухкомпонентных растворов. Большинство термодинамических функций раствора не может быть получено путем аддитивного сложения термодинамических функций компонентов, формирующих раствор. В частности, раствор образуется только в том случае, если при введении в растворитель добавки (растворенного вещества) понижается изобарно-изотермный потенциал растворителя. Ниже приведены термодинамические функции одного моля раствора, записанные в общем виде:

$$\begin{aligned} G^\alpha &= X_A G_A^0 + X_B G_B^0 + \Delta G_{\text{см}}; \\ S^\alpha &= X_A S_A^0 + X_B S_B^0 + \Delta S_{\text{см}}; \\ H^\alpha &= X_A H_A^0 + X_B H_B^0 + \Delta H_{\text{см}}; \\ V^\alpha &= X_A V_A^0 + X_B V_B^0 + \Delta V_{\text{см}}, \end{aligned} \quad (9.8)$$

где G^α , G_A^0 , G_B^0 — изобарно-изотермные потенциалы раствора, компонентов А и В соответственно; $\Delta G_{\text{см}}$ — изобарно-изотермный потенциал смешения раствора; X_A , X_B — концентрации компонентов А и В в растворе; S^α , S_A^0 , S_B^0 — энтропии раствора, компонентов А и В; $\Delta S_{\text{см}}$ — энтропия смешения раствора; H^α , H_A^0 , H_B^0 — энтальпии раствора, компонентов А и В; $\Delta H_{\text{см}}$ — энтальпия смешения раствора; V^α , V_A^0 , V_B^0 — объемы раствора, чистых компонентов А и В; $\Delta V_{\text{см}}$ — объем смешения раствора.

На основе первого и второго законов термодинамики можно показать, что

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}}. \quad (9.9)$$

Если при описании термодинамических функций раствора учитывать только парные взаимодействия между ближайшими атомами, то для двухкомпонентного регулярного раствора получим

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{см}} &= X_A X_B \Omega_{AB}; \\ \Delta S_{\text{см}} &= -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B), \end{aligned} \quad (9.10)$$

где Ω_{AB} — параметр взаимодействия между компонентами А и В в растворе².

В свою очередь,

$$\Omega_{AB} = ZN_A \left(H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2} \right), \quad (9.11)$$

где Z — среднее координационное число в растворе; H_{AB} , H_{AA} , H_{BB} — энтальпии связей

¹ В литературе обсужден случай возможности существования однокомпонентных фаз в многокомпонентных системах (см. Гиббс Д. В кн.: Термодинамические работы. — М.; Л.: Гостехиздат, 1950. — С. 15). Однако в многокомпонентных системах всегда наблюдается хотя бы ничтожная растворимость компонентов друг в друге (это подтверждают все известные экспериментальные работы, посвященные изучению фазовых равновесий в многокомпонентных системах).

² В общем случае значение параметра взаимодействия зависит от концентрации компонентов и температуры.

между атомами A—B, A—A и B—B соответственно; N_A — число Авогадро.

Для бесконечно разбавленного раствора термодинамические характеристики смешения равны следующим величинам:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{см}} &= \Omega_{AB}; \\ \Delta S_{\text{см}} &= -RX_B \ln X_B.\end{aligned}\quad (9.12)$$

В зависимости от характера взаимодействия атомов растворителя и растворенного вещества термодинамика позволяет выделить ряд типов растворов. Приведем описание только трех типов растворов: идеального, регулярного и бесконечно разбавленного. В приближении этих типов растворов¹ могут быть описаны многие полупроводниковые и металлические растворы как в твердом, так и в жидком состоянии. Однако следует учитывать ограниченность этих моделей в первую очередь потому, что в них рассматривается только взаимодействие между ближайшими соседями. В табл. 9.2 приведены термодинамические характеристики идеального, регулярного и бесконечно разбавленного растворов. Главным является то, что в идеальном растворе $H_{AB} = H_{AA} = H_{BB}$, а в регулярном и бесконечно разбавленном $H_{AB} \neq H_{AA} \neq H_{BB}$.

Из термодинамики следует, что образование идеального раствора в стандартных условиях сопровождается изменением изобарно-изотермного потенциала смешения, определяемым из выражения

$$\Delta G_{\text{см}} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B). \quad (9.13)$$

В случае равновесного сосуществования двух идеальных растворов (жидкого и твердого) с учетом отсчета от стандартного состояния ($T_{\text{плA}} > T_{\text{плB}}$) изменение изобарно-изотермного потенциала смешения отдельно для каждого из растворов запишется так:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{см}}^{\text{ж}} &= X_A^{\text{ж}} \Delta G_{\text{плA}} + \\ &+ RT(X_A^{\text{ж}} \ln X_A^{\text{ж}} + X_B^{\text{ж}} \ln X_B^{\text{ж}}); \quad (9.14)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{см}}^{\text{тв}} &= -X_B^{\text{тв}} \Delta G_{\text{плB}} + \\ &+ RT(X_A^{\text{тв}} \ln X_A^{\text{тв}} + X_B^{\text{тв}} \ln X_B^{\text{тв}}).\end{aligned}\quad (9.15)$$

В то же время при фазовом переходе

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (9.16)$$

Для чистого компонента в точке его плавления ($T = T_{\text{пл}}$) изобарно-изотермные потенциалы жидкой и твердой фазы равны:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{пл}} &= (H_{\text{ж}} - H_{\text{тв}}) - T_{\text{пл}}(S_{\text{ж}} - S_{\text{тв}}) = \\ &= \Delta H_{\text{пл}} - T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}} = 0,\end{aligned}\quad (9.17)$$

откуда

$$\Delta H_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{пл}}, \quad (9.18)$$

Таблица 9.2. Значения термодинамических характеристик растворов

Термодинамическая характеристика	Тип раствора		
	Идеальный раствор	Бесконечно разбавленный раствор	Регулярный раствор
$\Delta V_{\text{см}}$	0	Не равен 0	Не равен 0
$\Delta H_{\text{см}}$	0	Ω_{AB}	$\Omega_{AB} X_A X_B$
$\Delta S_{\text{см}}$	$-R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$	$-RX_B \ln X_B$	$-R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$
$\Delta G_{\text{см}}$	$RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$	$\Omega_{AB} + RTX_B \ln X_B$	$\Omega_{AB} X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$
a_A	X_A	X_A	$X_A \exp [\Omega_{AB}(1 - X_A)^2/(RT)]$
a_B	X_B	$X_B \exp [\Omega_{AB}/(RT)]$	$X_B \exp [\Omega_{AB}(1 - X_B)^2/(RT)]$
γ_A	1	1	$\exp [\Omega_{AB}(1 - X_A)^2/(RT)]$
γ_B	1	$\exp [\Omega_{AB}/(RT)]$	$\exp [\Omega_{AB}(1 - X_B)^2/(RT)]$

Обозначения: a — активность компонента в фазе; γ — коэффициент активности компонента в фазе.

¹ Идеальные растворы подчиняются закону Рауля, а бесконечно разбавленные — закону Генри. В регулярном растворе учитывается только парное взаимодействие.

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}. \quad (9.19)$$

При температуре, отличающейся от $T_{\text{пл}}$ ($T \neq T_{\text{пл}}$),

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T \Delta S_{\text{пл}} \neq 0. \quad (9.20)$$

Учитывая (9.18) и пренебрегая небольшой температурной зависимостью $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ при замене $\Delta S_{\text{пл}}$ отношением (9.19), получаем для каждого из компонентов при $T \neq T_{\text{пл}}$ соответственно

$$\Delta G_{\text{пл}A} = \Delta H_{\text{пл}A} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{пл}A}}\right); \quad (9.21)$$

$$\Delta G_{\text{пл}B} = \Delta H_{\text{пл}B} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{пл}B}}\right). \quad (9.22)$$

При равновесии жидкой и твердой фаз химический потенциал компонента, например B , одинаков как в жидком, так и в твердом растворе; следовательно, равны производные $\partial \Delta G_{\text{см}}^{\text{TB}} / \partial X_B^{\text{TB}} = \partial \Delta G_{\text{см}}^{\text{ж}} / \partial X_B^{\text{ж}}$.

Дифференцирование уравнений (9.14) и (9.15) с учетом того, что $X_A = 1 - X_B$, дает соответственно

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G_{\text{см}}^{\text{ж}}}{\partial X_B} &= \\ &= -\Delta G_{\text{пл}A} + RT(-\ln X_A^{\text{ж}} + \ln X_B^{\text{ж}}); \end{aligned} \quad (9.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G_{\text{см}}^{\text{TB}}}{\partial X_B} &= \\ &= -\Delta G_{\text{пл}B} + RT(\ln X_B^{\text{TB}} - \ln X_A^{\text{TB}}). \end{aligned} \quad (9.24)$$

Заменяя $\Delta G_{\text{пл}A}$ и $\Delta G_{\text{пл}B}$ их значениями из (9.21) и (9.22) и приравнявая правые части равенств (9.23) и (9.24), получаем

$$\begin{aligned} -\ln \frac{X_B^{\text{TB}}}{X_B^{\text{ж}}} + \ln \frac{X_A^{\text{TB}}}{X_A^{\text{ж}}} &= \\ &= \frac{\Delta H_{\text{пл}A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}A}} \right) - \frac{\Delta H_{\text{пл}B}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}B}} \right). \end{aligned} \quad (9.25)$$

Если взять сплавы вблизи чистого компонента A , то значения $\ln \frac{X_A^{\text{TB}}}{X_A^{\text{ж}}}$ и $\frac{\Delta H_{\text{пл}A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}A}} \right)$ стремятся к нулю, так как X_A^{TB} и $X_A^{\text{ж}} \rightarrow 1$, а $1/T \rightarrow 1/T_{\text{пл}A}$.

Отсюда

$$\ln \frac{X_B^{\text{TB}}}{X_B^{\text{ж}}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}B}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}B}} \right). \quad (9.26)$$

Повторяя аналогичные рассуждения для области диаграммы вблизи компонента B , можно записать

$$\ln \frac{X_A^{\text{TB}}}{X_A^{\text{ж}}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}A}} \right). \quad (9.27)$$

Уравнение линии ликвидуса при равновесии жидкости с α -твердым раствором в области малых концентраций компонента B ($X_A^{\text{TB}} \rightarrow 1$) получаем, преобразуя уравнение (9.27):

$$\begin{aligned} \ln X_A^{\text{ж}} &= \ln(1 - X_B^{\text{ж}}) = \\ &= \frac{\Delta H_{\text{пл}A}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}A}} - \frac{1}{T} \right). \end{aligned} \quad (9.28a)$$

В случае образования регулярных жидких растворов уравнение (9.28a) примет вид

$$\ln a_A^{\text{ж}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}A}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}A}} - \frac{1}{T} \right), \quad (9.28b)$$

где $a_A^{\text{ж}}$ — активность компонента A в жидкой фазе.

Расчет линий ликвидуса и солидуса в системе Ge—Si, проведенный с помощью уравнений (9.26) и (9.27), показал хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Это косвенно подтверждает, что германий и кремний образуют между собой практически близкие к идеальным жидкие и твердые растворы.

В других случаях такого соответствия нет. Чем дальше растворы от идеальных, тем больше различие расчетных и экспериментальных

данных. Таким образом, выражения (9.26) и (9.27) могут быть использованы лишь в первом приближении в системах с неограниченной растворимостью компонентов.

Если жидкий раствор идеальный, а твердый раствор регулярный (т. е. энтальпия смешения твердого раствора $\Delta H_{\text{см}}^{\text{TB}} \neq 0$), то выражения типа (9.26) и (9.27) приобретают следующий вид:

$$\ln \frac{X_B^{\text{TB}}}{X_B^{\text{Ж}}} = \frac{\Delta H_{\text{плB}}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{плB}}}{R} - \frac{\Omega_{\text{AB}}^{\text{TB}} (1 - X_B^{\text{TB}})^2}{RT} \quad (9.29)$$

или

$$\ln \frac{X_A^{\text{TB}}}{X_A^{\text{Ж}}} = \frac{\Delta H_{\text{плA}}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{плA}}}{R} - \frac{\Omega_{\text{AB}}^{\text{TB}} (1 - X_A^{\text{TB}})^2}{RT} \quad (9.30)$$

Наконец, в наиболее общем виде для регулярных растворов выражения (9.29) и (9.30) преобразуются в уравнения

$$\ln \frac{X_i^{\text{TB}}}{X_i^{\text{Ж}}} = \frac{\Delta H_{\text{плi}}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{плi}}}{R} - \frac{\Omega_{\text{AB}}^{\text{TB}} (1 - X_i^{\text{TB}})^2}{RT} + \frac{\Omega_{\text{AB}}^{\text{Ж}} (1 - X_i^{\text{Ж}})^2}{RT}, \quad (9.31)$$

где $\Delta H_{\text{плi}}$, $\Delta S_{\text{плi}}$ — энтальпия и энтропия плавления i -го компонента; $X_i^{\text{Ж}}$, X_i^{TB} — концентрации i -го компонента в жидкой и твердой фазах соответственно.

Однако использовать уравнение (9.31) для построения линий ликвидуса и солидуса не всегда удастся из-за отсутствия термодинамических характеристик растворов и их температурной и концентрационной зависимостей. В этом случае задача решается в обратной последовательности: экспериментально строят фазовые диаграммы и по положению линий ликвидуса и солидуса на этих диаграммах определяют термодинамические характеристики для данной

системы. Но в связи с тем, что в последние годы идет интенсивное накопление термодинамических данных для различных физико-химических систем¹, есть основания полагать, что в недалеком будущем будет возможен расчет двойных фазовых диаграмм практически любых систем.

Отношение $X^{\text{TB}}/X^{\text{Ж}}$ в выражениях (9.29), (9.30) — это важная характеристика равновесия между твердой и жидкой фазами (кристалл—расплав). Отношение концентрации растворенного компонента в твердой фазе к его концентрации в жидкой фазе при той же температуре называют **коэффициентом распределения**.

Из диаграммы фазового равновесия могут быть найдены величины **равновесных коэффициентов распределения** k_0 [см. формулу (8.7)], зависящих от концентрации X_i .

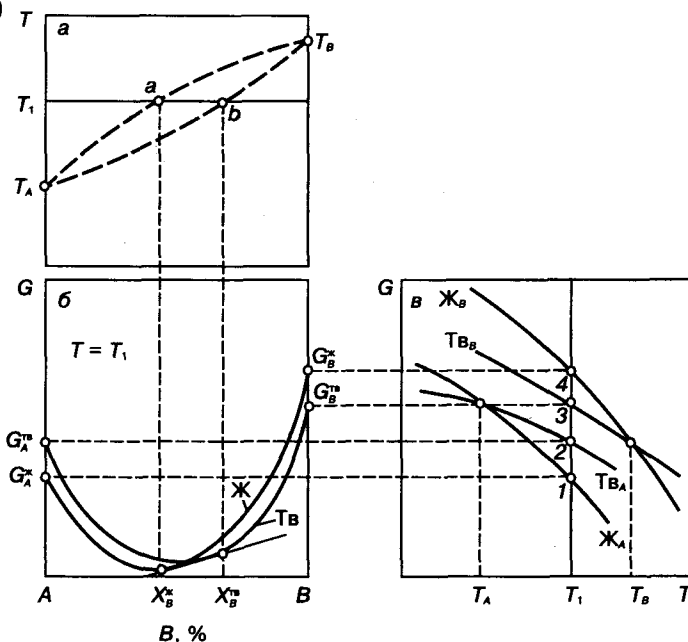


Рис. 9.6. Схема построения кривых ликвидуса и солидуса (а) по данным о концентрационной зависимости G твердой и жидкой фаз (б) в случае двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии и температурная зависимость G для чистых компонентов A и B в твердом и жидком состоянии (в). $X_B^{\text{Ж}}$ и X_B^{TB} — составы жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при температуре T_1 .

¹ См., например, Земсков В. С., Киселева Н. Н., Петухов В. В., Шелимова Л. Е., Белокурова И. И. Банк данных по фазовым диаграммам полупроводниковых систем // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 1998. № 3. С. 17.

Построение диаграмм фазового равновесия двухкомпонентных систем, для которых известны температуры плавления чистых компонентов, взаимодействующих с образованием непрерывного ряда твердых и жидких растворов, проводят следующим образом. Для нескольких температур, лежащих в интервале между температурами плавления компонентов, строят изотермические кривые, отражающие концентрационные зависимости изобарно-изотермных потенциалов твердой и жидкой фаз (рис. 9.6). Затем с помощью графического дифференцирования этих кривых определяют координаты точек (фигуративных), лежащих при выбранной температуре на кривых ликвидуса и солидуса и отвечающих составам жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии. При этом учитывают, что химические потенциалы компонентов в этих точках равны. По полученным фигуративным точкам строят кривые ликвидуса и солидуса (см. рис. 9.6).

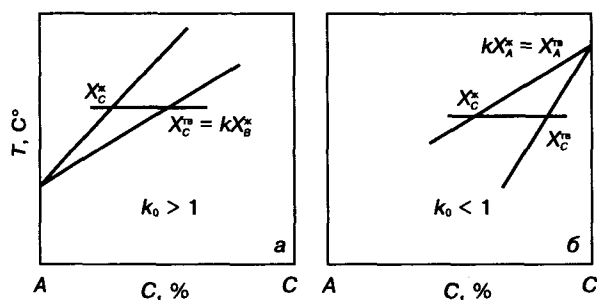


Рис. 9.7. Положение линий ликвидуса и солидуса вблизи компонента растворителя для случаев $k_0 > 1$ (а) и $k_0 < 1$ (б)

Для приближенной оценки значения k_0 линии ликвидуса и солидуса обычно заменяют касательными к ним вблизи основного компонента (растворителя), как это показано на рис. 9.7. В этом случае значение k_0 в области малых концентраций можно считать практически независимым от концентрации.

Коэффициент $k_0 > 1$ соответствует случаю, когда примесь повышает температуру плавления растворителя, и, наоборот, $k_0 < 1$

— примесь понижает температуру плавления растворителя.

Знание значения коэффициента распределения необходимо при разработке режимов очистки полупроводниковых материалов и металлов методами зонной плавки (чем больше отличается k_0 от единицы, тем эффективнее очистка), при выборе составов и температурных режимов легирования в условиях кристаллизации. (Эти вопросы подробнее рассмотрены в гл. 19 и там же приведены экспериментальные данные о значениях k_0).

Из элементарных алмазоподобных полупроводников диаграмму фазового равновесия с неограниченной растворимостью образуют только кремний и германий, полностью отвечающие перечисленным выше требованиям. Кремний же и углерод (алмаз) отвечают требованиям по химической природе и типу решетки, но очень сильно различаются по размеру ковалентных тетраэдрических радиусов ($R_{\text{Si}} = 0,117$ нм, $R_{\text{C}} = 0,077$ нм; $\Delta R/R_{\text{Si}} = 36\%$). В связи с этим растворимость углерода в кремнии не превышает сотых долей процента, а углерода в алмазе — еще меньше.

Неограниченная растворимость в твердом состоянии — очень распространенное явление среди полупроводниковых соединений. Неограниченно растворяются друг в друге многие соединения классов $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$, $A_2^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$ и др. (см. табл. 9.1). Такие твердые растворы находят широкое применение благодаря тому, что они позволяют получать сплавы с разными значениями ширины запрещенной зоны, периода решетки (межатомных расстояний), коэффициентов термического расширения и ряда других параметров, лежащих в пределах между их значениями для исходных компонентов. Периоды решетки в первом приближении изменяются аддитивно (правило Вегарда), другие параметры — по более сложным законам. Учитывая возможности, создаваемые такими твердыми растворами, установление зависимостей их свойств от состава является важной материаловедческой задачей.

Глава 10

Т-Х-ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ

Неограниченная растворимость компонентов в твердом состоянии встречается относительно редко, значительно чаще их взаимодействие носит сложный характер. В пределах одной двойной системы в различных интервалах концентраций компонентов могут реализоваться (и часто реализуются) разные фазы, что приводит к усложнению диаграмм, описывающих фазовые равновесия в таких системах.

§ 1. Переход от неограниченной растворимости к ограниченной

Термодинамический анализ позволяет качественно, а во многих случаях и количественно объяснить переход от диаграммы с неограниченной растворимостью к фазовым диаграммам других типов. Исходным пунктом для решения вопроса о результатах взаимодействия атомов разного сорта при их смешении является знак изобарно-изотермного потенциала смешения [см. уравнение (9.9)].

Значение $\Delta G_{\text{см}}$ зависит от ряда факторов, основными из которых являются два:

1. «Химический», учитывающий степень химического сродства компонентов (их валентность, электроотрицательность, тип кристаллической решетки).

2. «Геометрический», связанный с разницей в «размерах атомов» взаимодействующих компонентов раствора: $\Delta R = (R_A - R_B)/R_A$, где R_A , R_B — атомные радиусы компонентов А и В, определяемые химической связью, возникающей при образовании раствора.

Усиление химического сродства компонентов уменьшает внутреннюю энергию фазы U и, следовательно, энтальпию, поскольку, как отмечалось выше (см. с. 194),

$$H = U + PV = U_0 + U_T + U_E + PV, \quad (10.1)$$

а значит, в этом случае $\Delta H_{\text{см}}$ должна быть отрицательной.

Увеличение разницы в размерах взаимодействующих атомов $|\Delta R|$ вызывает возрастание внутренней энергии U и соответственно энтальпии H , в том числе в случае твердого раствора за счет увеличения энергии упругой деформации решетки (U_E); это может привести к тому, что $\Delta H_{\text{см}}$ становится положительной.

При образовании твердого раствора нужно различать случаи химического взаимодействия между ближайшими соседними атомами как одного ($A-A$ или $B-B$), так и разного сорта ($A-B$). Соответствующие энергии связи (энтальпии) обозначаются как H_{AA} , H_{BB} , H_{AB} .

В случае идеального раствора энергия связи пар атомов разного сорта будет равна среднему арифметическому от энергии связи пар атомов одного сорта:

$$H_{AB} = \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}). \quad (10.2)$$

Тогда энтальпия смешения $\Delta H_{\text{см}} = 0$, так же как и параметр взаимодействия $\Omega_{AB} = 0$ (см. табл. 9.2).

В реальных растворах $\Delta H_{\text{см}} \neq 0$. Знак энтальпии смешения зависит от знака Ω_{AB} : $\Delta H_{\text{см}}$, так же как и Ω_{AB} , может быть отрицательной или положительной величиной.

Следует, однако, учитывать, что результат взаимодействия компонентов определяется $\Delta H_{\text{см}}$ только при низких температурах. С повышением температуры в соответствии с выражением (9.9) становится значительной роль произведения $T\Delta S_{\text{см}}$ (энтропийного члена).

Удобно использовать рассмотрение энтропии с позиций статистической термодинамики. Больцман впервые показал связь между энтропией системы, находящейся в данном состоянии, и вероятностью реализации этого состояния W . Планк выразил это соот-

ветствие в виде уравнения, которое и описывает теорему Больцмана—Планка:

$$S = k \ln W + \text{const}, \quad (10.3)$$

где k — постоянная Больцмана, равная $k = R/N_A = 1,380543 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; R — газовая постоянная, $R = 8,3143$ Дж/(К · моль); N_A — число Авогадро ($6,02252 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$).

Таким образом, энтропия пропорциональна логарифму вероятности. Под математической вероятностью реализации данного состояния обычно понимают отношение числа событий, благоприятствующих реализации данного состояния, к общему числу возможных событий. Математическая вероятность является правильной дробью. Однако подсчет общего числа возможных событий во многих физических задачах затруднен. Поэтому введем новое понятие — **термодинамическую вероятность**, под которой будем понимать число событий, благоприятствующих реализации данного состояния. Это позволяет опустить константу в выражении (10.3) и записать выражение для термодинамической вероятности следующим образом:

$$S = k \ln W \text{ или } W = \exp \frac{S}{k}. \quad (10.4)$$

Термодинамическая вероятность в отличие от математической не является правильной дробью. Избавление от константы в уравнении (10.3) не противоречит термодинамике, потому что в соответствии со вторым законом термодинамики ($dS = \delta Q/T$) энтропия может быть определена с точностью до некоторой произвольной константы. В дальнейшем под W будем понимать термодинамическую вероятность, опуская при этом в записи слово «термодинамическая», и пользоваться теоремой Больцмана—Планка в виде уравнения (10.4).

Если рассматривать систему из компонентов A и B как кристаллическую решетку (макросостояние), имеющую N_0 узлов, из которых $N_0 - N$ занято атомами компонента A , а N — атомами компонента B , то вероятность W того или иного распределения атомов A и B в ре-

шетке будет определяться числом способов размещения указанного числа атомов A и B по N_0 узлам (числом макросостояний). Максимальная вероятность, как следует из теории сочетаний, равна

$$W = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!}. \quad (10.5)$$

Она соответствует числу способов размещения атомов A и B по узлам решетки при статистически наиболее равномерном их распределении. Чем более разупорядочена система, тем выше вероятность ее возникновения, а значит, выше и энтропия.

Вследствие этого рассмотренная энтропия, которую называют **конфигурационной энтропией** для разных фазовых состояний, будет убывать в таком порядке (при описании одних и тех же компонентов):

$$S_{\text{н.р}} > S_{\text{у.р}} > S_{\text{соед}} > S_{\text{см.мех}}$$

где индексы при S означают неупорядоченный раствор, упорядоченный раствор, соединение, смесь компонентов соответственно. Для энтропии смешения можно записать

$$\Delta S_{\text{см.н.р}} > \Delta S_{\text{см.у.р}} > \Delta S_{\text{см.соед}} > \Delta S_{\text{см.мех}}$$

Кроме разупорядоченности раствора, связанной с распределением атомов разного сорта по узлам решетки, существует еще разупорядоченность, обусловленная колебаниями атомов вокруг узлов решетки. Она тем больше, чем больше амплитуда колебаний. Поэтому помимо энтропии смешения следует также учитывать **энтропию колебаний** $S_{\text{кол}}$, связанную с динамическими искажениями кристаллической решетки.

Энтропия колебаний связана с частотой колебаний ν атомов. Для 1 моля кристаллического вещества, имеющего $3N_A$ осцилляторов (атомов), энтропия колебаний будет равна

$$S_{\text{кол}} \approx 3R \ln \frac{kT}{h\nu}, \quad (10.6)$$

где h — постоянная Планка.

Если осцилляторы изменяют частоту колебаний от ν до ν' , то изменение энтропии можно записать как

$$\Delta S'_{\text{кол}} = 3R \ln \frac{\nu'}{\nu}. \quad (10.7)$$

Отсюда $\Delta S_{\text{кол}} > 0$, если $\nu' < \nu$, и $\Delta S_{\text{кол}} < 0$, если $\nu' > \nu$. Роль энтропии колебаний можно проиллюстрировать двумя примерами.

1. Частота колебаний атомов в решетке тем больше, чем прочнее химические связи между атомами. Наличие вакансий приводит к уменьшению частоты колебаний атомов, находящихся вблизи этого дефекта, и, как следует из формулы (10.7), к положительному изменению энтропии колебаний, а значит, к уменьшению G . Таким образом, присутствие такого дефекта в кристаллической решетке термодинамически выгодно. С этим в значительной мере связано образование термически стабильных равновесных вакансий в ряде кристаллических веществ.

Это обстоятельство является, по-видимому, также одной из причин того, что для ряда соединений, в том числе полупроводниковых, максимум температуры плавления соответствует не составу, строго отвечающему стехиометрической формуле, а немного отличающемуся от стехиометрического, например раствору вычитания на основе этого соединения. (Конкретные примеры будут рассмотрены ниже).

2. Аллотропические превращения при нагреве происходят, как правило, с поглощением тепла. Поэтому ΔH таких превращений положительно. Чтобы при этих превращениях ΔG было отрицательным, необходимым условием является $\Delta S_{\text{см}} < 0$ и $T\Delta S_{\text{см}} > \Delta H$, что может иметь место за счет вклада $\Delta S_{\text{кол}}$. Из знака теплового эффекта следует, что силы связи (и частоты колебаний) больше в низкотемпературной модификации и соответственно $\Delta S_{\text{кол}}$ при переходе к модификации с более слабыми связями (с меньшей частотой колебаний) будет положительным. В этом случае при низких температурах преобладает роль $\Delta H_{\text{см}}$, при высоких — $T\Delta S_{\text{см}}$.

Следовательно, неограниченная растворимость в твердом и жидком состоянии должна наблюдаться в таких системах, для которых $\Delta H_{\text{см}}$ не сильно отличается от 0 как для жид-

кого, так и для твердых растворов. Однако в зависимости от соотношения между абсолютными величинами $\Delta H_{\text{см}}^{\text{ТВ}}$ и $\Delta H_{\text{см}}^{\text{Ж}}$ диаграммы с неограниченной растворимостью имеют свои особенности. Рассмотрим их для системы, в которой $T_{\text{плА}} > T_{\text{плВ}}$.

Если, начиная с высоких температур, $T > T_{\text{плА}} > T_{\text{плВ}}$ и до $T = T_{\text{плА}}$ величины $|\Delta H_{\text{см}}^{\text{Ж}}| > |\Delta H_{\text{см}}^{\text{ТВ}}| > 0$, то диаграмма аналогична диаграмме Ge—Si (см. рис. 9.3). Если же при T , большей $T_{\text{плА}}$ и $T_{\text{плВ}}$ (рис. 10.1), в определенном интервале концентраций сродство компонентов A и B в твердом состоянии проявляется сильнее, чем в жидком, и соответственно $|\Delta H_{\text{см}}^{\text{ТВ}}|$ станет больше $|\Delta H_{\text{см}}^{\text{Ж}}|$, то на фазовой диаграмме линии ликвидуса и солидуса примут вид кривых с общим максимумом, соответствующим этому интервалу.

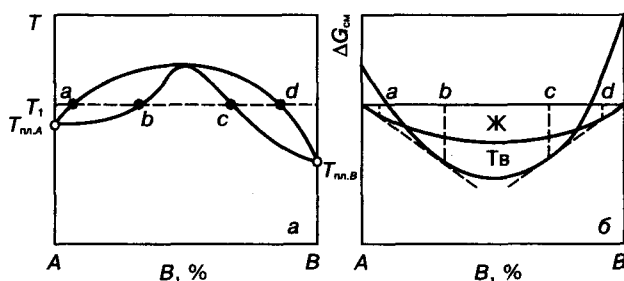


Рис. 10.1. Диаграмма двойной системы с неограниченной растворимостью компонентов, в которой максимальной температурой плавления обладает твердый раствор определенного состава (а), и кривые зависимости изобарно-изотермного потенциала смешения (б) твердых и жидких растворов этой системы от состава при постоянной температуре $T_1 = \text{const}$

С ростом абсолютного значения отрицательной по знаку величины $\Delta H_{\text{см}}^{\text{ТВ}}$ будет усиливаться стремление к упорядочению твердого раствора, причем тем сильнее, чем выше температура. Это означает, что должна существовать равновесная температура, при которой изобарно-изотермные термодинамические потенциалы упорядоченного и неупорядоченного растворов равны: $G_{\text{у.р}} = G_{\text{н.р}}$. При этой температуре, называемой **температурой Курнакова** T_K ,

$$H_{\text{н.р}} - T_K S_{\text{н.р}} = H_{\text{у.р}} - T_K S_{\text{у.р}}, \quad (10.8)$$

откуда

$$T_K = \frac{H_{y.p.} - H_{n.p.}}{S_{y.p.} - S_{n.p.}} = \frac{\Delta H_{y.p.}}{\Delta S_{y.p.}}. \quad (10.9)$$

При температуре выше T_K тепловое беспорядочное движение атомов настолько превышает вероятность преодоления сил притяжения разнородных атомов, что упорядоченность нарушается.

Температура T_K тем выше, чем больше $|\Delta H_{y.p.}|$. Выигрыш в энергии при упорядочении связан чаще всего с уменьшением энергии упругих искажений решетки раствора E_p , а в отдельных случаях и с энергией валентных электронов. По Фриделю энергия упругих искажений для растворов конечной концентрации равна

$$E_p = \frac{6\pi(\Delta R)^2 R_{AB}}{(1-\alpha)\chi_B}, \quad (10.10)$$

где $\alpha = (1+G)\chi_A R_B / [2(1-G)\chi_B R_A]$; R_A, R_B — атомные радиусы компонентов A и B ; R_{AB} — половина усредненного расстояния между центрами соседних атомов A и B в растворе; χ_A и χ_B — коэффициенты сжимаемости A и B ; G — модуль сдвига раствора.

Таким образом, T_K должна быть тем выше, чем больше $\Delta R = (R_A - R_B)/R_A$. Но чем выше T_K , тем больше диффузионная подвижность и, следовательно, выше вероятность достижения равновесного упорядоченного состояния. Поэтому в тех случаях, когда ΔR велико, T_K высока, упорядочение достигается легко; в тех же случаях, когда ΔR мало, T_K низка и по кинетическим причинам упорядочение может не реализоваться или реализоваться лишь частично. Этот вывод имеет практическое значение, поскольку упорядочение резко влияет на свойства твердого раствора. Его следует учитывать при разработке технологических режимов нагрева и охлаждения упорядочивающихся сплавов.

Степень упорядочения может быть оценена количественно (например, с помощью дифракционных методов исследования¹): по откло-

нению числа и сорта ближайших соседей от предсказываемого теорией вероятностей. Например, если твердый раствор B в A содержит 25 % (ат.) B , то первая (и любая другая) координационная сфера при отсутствии упорядочения должна содержать в среднем 75 % атомов A и 25 % атомов B . Если же атомы A окажутся окруженными в первой координационной сфере атомами B более чем на 25 %, то произошло упорядочение, которое называют **ближним упорядочением**; если же более 75 % соседних атомов будут атомами A , то это означает, что в растворе наблюдается расслоение (или, по крайней мере, существует тенденция к расслоению). Такое расслоение называют **ближним расслоением**.

Количественными критериями степени упорядочения служат степень ближнего η и степень дальнего σ порядка. Под **ближним порядком** понимают наличие определенной корреляции во взаимном расположении атомов (молекул) на расстояниях порядка межатомных.

В качестве примера рассмотрим двухкомпонентный сплав, состоящий из 50 % (ат.) A и 50 % (ат.) B . Решетка такого сплава в полностью упорядоченном состоянии построена так, что в пределах первой координационной сферы выбранного атома его ближайшими соседями являются только атомы другого сорта. **Частичный порядок** проявляется в том, что среди ближайших соседей имеются и атомы того же сорта. Степень ближнего порядка определяют следующим образом:

$$\eta = \frac{p-q}{p+q} = \frac{p-q}{Z_K}, \quad (10.11)$$

где p — среднее число ближайших соседей другого сорта; q — среднее число ближайших соседей того же сорта; Z_K — координационное число.

Если $\eta = 1$ ($q = 0$, все соседи другого сорта), то сплав полностью упорядочен. В случае $\eta = 0$ ($p = q$) сплав полностью неупорядочен. Наконец, при $\eta = -1$ ($p = 0$, т. е. все соседи того же сорта) сплав находится в состоянии расслоения.

¹ Впервые мысль об упорядочении в твердых растворах была высказана Г. Тамманом в 1919 г., однако систематическое изучение этого явления началось позже и было связано с широким использованием методов рентгеноструктурного анализа.

В общем случае (для твердого раствора (A, B) любой концентрации) степень ближнего порядка (параметр или коэффициент ближнего порядка) для первой координационной сферы определяют по уравнению

$$\eta = 1 - \frac{N_B^{(1)}}{Z_K C_B} = 1 - \frac{C_B^{(1)}}{C_B}, \quad (10.12)$$

где $N_B^{(1)}$ — число атомов компонента B в первой координационной сфере; Z_K — координационное число; C_B — концентрация атомов B в растворе; $C_B^{(1)} = N_B^{(1)}/Z_K$ — концентрация атомов компонента B в первой координационной сфере.

Степень ближнего порядка (параметр или коэффициент ближнего порядка) для i -й координационной сферы (по отношению к атому A) вычисляют из уравнения

$$\eta_i = 1 - \frac{C_B^{(i)}}{C_B}, \quad (10.13)$$

где $C_B^{(i)}$ — концентрация компонента B в i -й координационной сфере.

Если $\eta_i = 0$, то раствор является идеальным; в случае $\eta_i < 0$ в растворе прошли процессы ближнего упорядочения; при $\eta_i > 0$ — процессы ближнего расслоения.

Под **дальним порядком** понимают наличие определенной корреляции в расположении атомов на сколь угодно больших расстояниях в кристалле, и упорядочение рассматривается по отношению к узлам решетки. В полностью упорядоченном состоянии все атомы одного сорта находятся в определенных узлах решетки. В частично упорядоченном состоянии часть атомов данного сорта занимает «чужие» узлы. Степень дальнего порядка (параметр или коэффициент) для двухкомпонентного твердого раствора определяют так:

$$\sigma = 1 - \frac{C_A^*}{C_A C_B} \quad (\text{или } B), \quad (10.14)$$

где C_A^* — доля атомов A (или B), занимающих чужие узлы; C_A, C_B — доля атомов A и B в растворе соответственно.

Если $\sigma = 1$ ($C_A^* = 0$, т. е. все атомы занимают «свои» узлы), то сплав полностью упорядочен. В случае $\sigma = -1$ (т. е. атомы A и B

поменялись местами) сплав также полностью упорядочен. Наконец, при $\sigma = 0$ (нахождение атомов A, или B, в своих и чужих позициях равновероятно) сплав полностью разупорядочен.

Коэффициент дальнего порядка можно оценить и по другим, чем уравнение (10.14), формулам, например:

$$\sigma = \frac{N_1 - N_2}{N} = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}, \quad (10.15)$$

где N — общее число атомов одного сорта (например, A) в твердом кристаллическом растворе; N_1 — число атомов одного сорта (например, A), занимающих «свои» позиции («свои» узлы) в кристаллической решетке; N_2 — число атомов одного сорта (например, A), занимающих «чужие» позиции («чужие» узлы) в кристаллической решетке.

Коэффициент дальнего порядка представляет собой отношение числа атомов одного сорта, располагающихся в «своих» позициях, к общему числу атомов того же сорта. Из уравнения (10.15), так же как и из (10.14), следует, что при полном упорядочении $\sigma = 1$ или $\sigma = -1$ (при полной перемене атомами «своих» позиций).

Таким образом, процесс упорядочения заключается в перераспределении атомов компонентов раствора по узлам решетки (в перераспределении атомов компонентов между различными подрешетками кристаллической решетки). Очевидным является и то, что процесс упорядочения приводит к понижению симметрии пространственной группы кристалла.

Степень дальнего порядка (или коэффициент дальнего порядка) может быть определена по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{P_A - C_A}{1 - C_A}, \quad (10.16)$$

где C_A — концентрация компонента в твердом растворе; P_A — вероятность того, что атомы компонента A находятся в своей подрешетке (или концентрация атомов компонента A в своей подрешетке).

Если атомы компонента A все размещены в своей подрешетке ($P_A = 1$), то $\sigma = 1$ и твер-

дый раствор полностью упорядочен. Если же концентрация атомов A в своей подрешетке равна C_A , то $\sigma = 0$ (раствор идеален, т. е. в нем существует полный «беспорядок»).

Величины σ и η не являются произвольными: они определяются условиями термодинамического равновесия. Из этого следует, что они зависят от температуры:

$$\eta_1 = f_1(T) \text{ и } \sigma = f_2(T). \quad (10.17)$$

Показано, например, что температурная зависимость параметра (коэффициента) ближнего порядка может быть представлена уравнением

$$\eta = \frac{p-q}{p+q} = \frac{1-\frac{q}{p}}{1+\frac{q}{p}} = \frac{1 - \exp \frac{\Delta H_{\text{см}}^0}{kT}}{1 + \exp \frac{\Delta H_{\text{см}}^0}{kT}} = \text{th} \left(-\frac{\Delta H_{\text{см}}^0}{2kT} \right), \quad (10.18)$$

где $\Delta H_{\text{см}}^0$ — энтальпия смешения твердого раствора в расчете на один атом ($\Delta H_{\text{см}}/N_A$).

С повышением температуры коэффициент ближнего порядка уменьшается и при высоких температурах стремится к нулю, что видно из (10.18). Температурная зависимость коэффициента дальнего порядка более сложна, чем температурная зависимость коэффициента ближнего порядка, но он также с повышением температуры уменьшается и при высоких температурах стремится к нулю.

Дальнее упорядочение наблюдается, как правило, в твердых растворах с большой концентрацией растворенного вещества. Оно очень распространено в металлических системах: Cu—Au (CuAu , Cu_3Au), Fe—Al (FeAl , Fe_3Al), Fe—Si (Fe_3Si), Fe—Ni (FeNi_3), Ni—Mn (Ni_3Mn), Cu—Zn (CuZn), Mg—Cd (MgCd , Mg_3Cd), W—Co (WCo_3) и др. (В скобках указаны составы, в которых упорядочение проявляется наиболее резко).

Наблюдается упорядочение и в твердых растворах на основе полупроводников. Установлено, что оно имеет место в твердых растворах с большой концентрацией раствори-

теля на основе соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, $A_2^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$ и др. Особый интерес представляют процессы упорядочения в твердых растворах, сформированных полупроводниковыми соединениями, в частности в системах $A^{\text{III}}B^{\text{V}}\text{—}A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и т. п. Эти растворы, как и образующие их соединения, в силу химической природы изначально упорядочены: кристаллическая решетка разбита на две подрешетки: подрешетку катионов и подрешетку анионов (см. гл. 4). На фоне такой изначальной упорядоченности в твердых растворах возможны дополнительные процессы упорядочения. В этих системах образуются как трехкомпонентные растворы типа $A_{0,5-x}^{\text{III}}A_x^{\text{III}}B_{0,5}^{\text{V}}$ (в частности, $\text{Ga}_{0,5-x}\text{Al}_x\text{As}_{0,5}$ и $\text{In}_{0,5-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_{0,5}$), так и четырехкомпонентные растворы типа $A_{0,5-x}^{\text{III}}A_x^{\text{III}}B_{0,5-y}^{\text{V}}B_y^{\text{V}}$ (например, $\text{In}_{0,5-x}\text{Ga}_x\text{Sb}_{0,5-y}\text{As}_y$). В трехкомпонентных твердых растворах дополнительные процессы упорядочения могут протекать в основном в одной подрешетке (в такой, которая содержит два элемента), а в четырехкомпонентных — в обеих подрешетках. В тех случаях, когда дополнительные процессы упорядочения получают развитие, кристаллическая решетка разбивается на большее число подрешеток.

Изучение упорядочения в полупроводниковых твердых растворах и его влияния на свойства этих растворов представляет несомненный интерес. Упорядочение, особенно дальнее, сопровождается существенным изменением многих физических свойств растворов: электросопротивления, твердости, пластичности и др. Некоторые сплавы, парамагнитные в неупорядоченном состоянии, переходят при упорядочении в ферромагнитное состояние (Ni_3Mn , Cu_2AlMn ...). Часто меняется период решетки, а в ряде случаев — элементарная ячейка и ее симметрия. С дальним порядком связано и понятие о сверхструктуре. Появление этого термина вызвано результатами сравнительного рентгеноструктурного анализа сплавов одного и того же состава в неупорядоченном и упорядоченном состояниях. В неупорядоченном состоянии значения индексов дифракционных максимумов для решеток разного типа подчиняются определенным закономерностям. Так, от веществ с ГЦК решеткой возникают максимумы только

от плоскостей с четной суммой индексов, например (110), (200), (211) и т. д. В упорядоченном же состоянии появляются дополнительные дифракционные максимумы, которых нет в неупорядоченных растворах. Эти максимумы были названы сверхструктурными, а отсюда и упорядоченные состояния были названы сверхструктурами. Итак, под **сверхструктурами** понимают упорядоченные фазы, возникающие в результате разбиения решетки неупорядоченного кристалла на несколько кристаллографически неэквивалентных подрешеток¹.

В сверхструктурах элементарная ячейка часто в несколько раз превышает размер элементарной ячейки неупорядоченного раствора. Например, решетку однофазного сплава состава Cu_3Au можно представить в виде четырех кубических подрешеток, три из которых в упорядоченном состоянии заняты атомами меди и одна — атомами золота. Элементарная ячейка в этом состоянии представляет собой большой куб, состоящий из восьми малых кубов, закономерно отличающихся расположением в них атомов Cu и Au. В неупорядоченном состоянии атомы золота и меди хаотично распределены между всеми четырьмя подрешетками (и, следовательно, в неупорядоченном состоянии в однофазном сплаве Cu_3Au эти подрешетки неразличимы); среднестатистически все восемь малых кубов равноценны, и размер элементарной ячейки равен размеру малого куба. Таким образом, элементарная ячейка сверхструктуры Cu_3Au в 8 раз больше элементарной ячейки твердого раствора в неупорядоченном состоянии.

Изменения симметрии решетки и размера ячейки на примере сплава CuAu с решеткой ГЦК в неупорядоченном состоянии схематически показаны на рис. 10.2. Элементарная ячейка сверхструктуры в этом случае кратна пяти ячейкам в неупорядоченном состоянии.

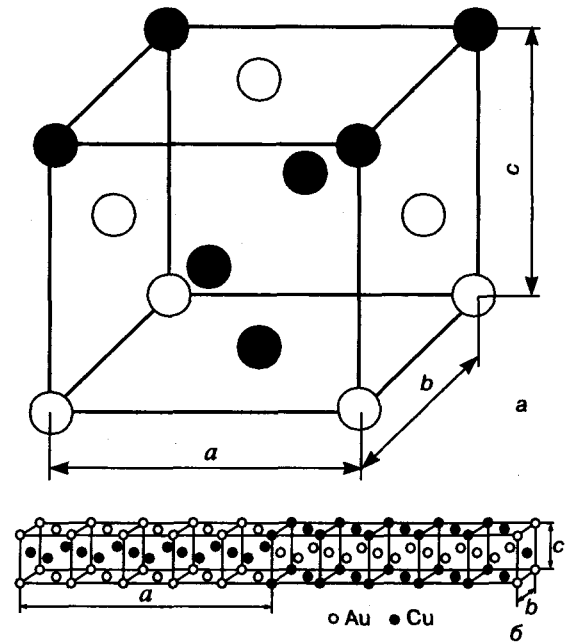


Рис. 10.2. Элементарная ячейка сплава CuAu :
а — неупорядоченная структура, $a = b = c$;
б — упорядоченная структура, $a \neq b = c$

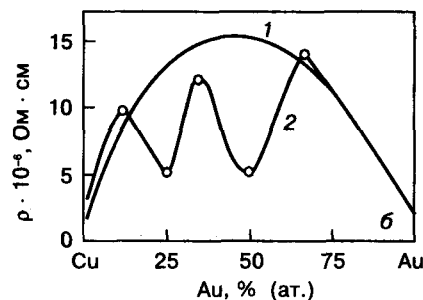
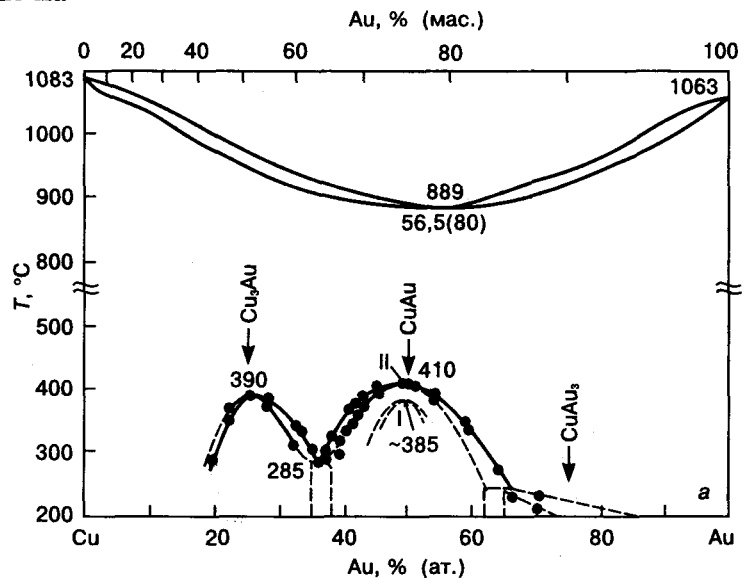


Рис. 10.3. Диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Au}-\text{Cu}$ (а) и зависимости удельного электросопротивления закаленных (1) и подвергнутых отжигу после закалки (2) сплавов этой системы от состава при $T = \text{const}$ (б)

¹ Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов — М.: Наука, 1974.

Упорядочение может быть нарушено рядом факторов, в соответствии с которыми различают несколько типов разупорядочения:

– **концентрационное разупорядочение**, связанное с отклонением состава от стехиометрического соотношения;

– **температурное разупорядочение**, обусловленное нарушением порядка вследствие интенсивного теплового движения атомов при нагреве (чем ближе температура к T_K , тем меньше степень упорядочения и тем быстрее происходит дальнейшее разупорядочение);

– **деформационное разупорядочение**, вызванное нарушением порядка за счет движения дислокаций и других дефектов при деформации.

Упорядочение сопровождается резким изменением свойств. Так, например, в ряде металлических растворов растут электро- и теплопроводность, падает пластичность и т. д. Впервые упорядочение было обнаружено академиком Н. С. Курнаковым с сотрудниками на сплавах системы Cu—Au по изменению их удельного электросопротивления.

На рис. 10.3 приведены фазовая диаграмма Cu—Au и зависимости удельного электросопротивления сплавов этой системы от состава при постоянной температуре. Минимумы на кривой 2 (отожженные сплавы) свидетельствуют о том, что в ходе отжига прошли процес-

сы упорядочения и образовались упорядоченные структуры. Это подтверждают данные рентгеноструктурных исследований.

Как отмечалось выше, с увеличением абсолютного значения отрицательной величины $\Delta H_{см}$ температура перехода в упорядоченное состояние повышается. На фазовых диаграммах переход из неупорядоченного состояния в упорядоченное изображают пунктирными линиями. Наконец, при очень большой отрицательной величине $|\Delta H_{см}|$ сильное химическое сродство может привести к образованию химического соединения.

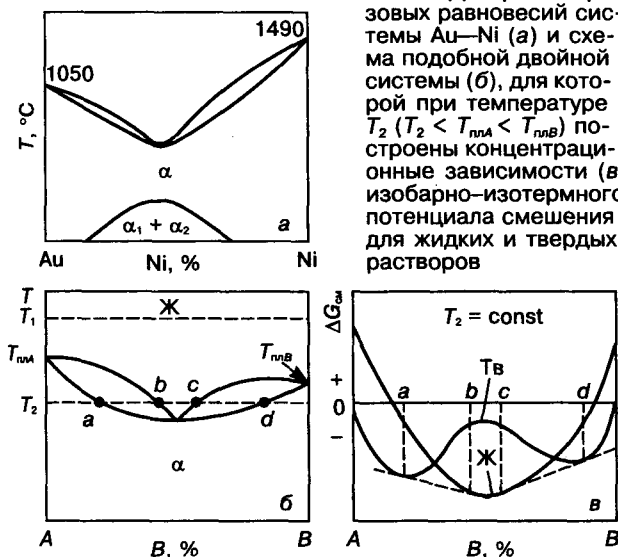
По-иному изменяется вид диаграммы с неограниченной растворимостью, когда силы химической связи между разнородными атомами слабы и при образовании твердого раствора все больше превалируют энергия упругой деформации и силы взаимодействия между одноименными атомами (рис. 10.4). В этом случае теплота смешения — величина положительная.

При температуре $T_1 > T_{плА} > T_{плВ}$ выполняется неравенство $\Delta H_{см}^{TB} > \Delta H_{см}^{JK} > 0$, и кривая $G = f(X)$ для жидкого раствора расположена во всем интервале концентраций ниже, чем для твердого.

Если же в интервале температур $T_2 < T_{плВ} < T_{плА}$ $\Delta H_{см}^{TB} < \Delta H_{см}^{JK}$ (см. рис. 10.4, б), то взаимное расположение и вид кривых $\Delta G = f(X)$ будут такими, как показано на рис. 10.4, в, и соответственно линии ликвидуса и солидуса имеют вид кривых с общим минимумом.

В подобных системах при понижении температуры растет абсолютное значение положительной величины $\Delta H_{см}^{TB}$ и, следовательно, увеличивается тенденция к образованию связей А—А и В—В вместо связей А—В, т. е. к расслоению твердого раствора. При повышенных температурах реализации этой тенденции «препятствует» энтропия, поскольку $S_{твр} > S_{мех}$; поэтому сплавы будут кристаллизоваться в виде твердых растворов, но при понижении температуры все сильнее будет проявляться тенденция к расслоению и твердый раствор будет распадаться на две фазы, превращаясь в смесь двух растворов. Диаграмму такого типа имеет система Au—Ni (см. рис. 10.4, а).

Рис. 10.4. Диаграмма фазовых равновесий системы Au—Ni (а) и схема подобной двойной системы (б), для которой при температуре T_2 ($T_2 < T_{плА} < T_{плВ}$) построены концентрационные зависимости (в) изобарно-изотермного потенциала смешения для жидких и твердых растворов



Таким образом, в случае $\Delta H_{\text{см}} > 0$ при высоких температурах $G_{\text{тв.р}} < G_{\text{мех}}$, а при низких $G_{\text{тв.р}} > G_{\text{мех}}$. Следовательно, должна существовать равновесная температура $T_{\text{равн}}$, при которой $G_{\text{тв.р}} = G_{\text{мех}}$.

При этой температуре

$$H_{\text{мех}} - T_{\text{равн}} S_{\text{мех}} = H_{\text{тв.р}} - T_{\text{равн}} S_{\text{тв.р}};$$

или иначе

$$T_{\text{равн}} (S_{\text{тв.р}} - S_{\text{мех}}) = H_{\text{тв.р}} - H_{\text{мех}},$$

откуда

$$T_{\text{равн}} = \frac{H_{\text{тв.р}} - H_{\text{мех}}}{S_{\text{тв.р}} - S_{\text{мех}}} = \frac{\Delta H_{\text{см}}}{\Delta S_{\text{см}}}. \quad (10.19)$$

Если $\Delta H_{\text{см}}$ невелико, то $T_{\text{равн}}$ низкая, т. е. распад твердого раствора может и не произойти, так как для этого необходима определенная диффузионная подвижность.

В системе Ge—Si энтальпия смешения положительна, но составляет относительно небольшую величину (9,22 кДж/моль) и, значит, $T_{\text{равн}}$ должна быть низкой. По-видимому, этим можно объяснить, что исследователи диаграммы системы Ge—Si, даже применив длительные (несколько сотен часов) отжики при температуре ниже предполагаемой $T_{\text{равн}}$, с трудом обнаруживают признаки распада твердого раствора. Обнаружению этого распада способствуют меры по ускорению диффузионной подвижности атомов. В частности, это может быть достигнуто созданием перед отжигом избыточной (против равновесной) концентрации вакансий, например путем облучения кристалла твердого раствора высокоэнергетичными частицами.

В системе GaSb—InSb с неограниченной растворимостью компонентов, образованной полупроводниковыми соединениями типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, $\Delta H_{\text{см}} = 18,44$ кДж/моль, т. е. близка к $\Delta H_{\text{см}}$ для системы Ge—Si; в этой системе также экспериментально не обнаружены признаки распада твердого раствора.

В системах с большими значениями $\Delta H_{\text{см}}$ температура $T_{\text{равн}}$ повышается, а минимум температуры плавления одновременно понижа-

ется. Возможны диаграммы, где их значения совпадают или перекрываются. Это приводит к преобразованию систем, в которых компоненты неограниченно растворяются, в системы с ограниченной растворимостью, в частности в системы с эвтектическими превращениями. В последних двухфазная смесь формируется в результате распада не твердого, а жидкого раствора, т. е. непосредственно при кристаллизации.

Для этих систем могут быть получены уравнения ликвидуса и солидуса компонентов, слагающих систему. Вывод этих уравнений основан на том, что в условиях равновесия в двухфазных областях для химических потенциалов справедливо равенство $\mu_i^{\text{тв}} = \mu_i^{\text{ж}}$, а следовательно, можно записать

$$\frac{\partial (\Delta G_{\text{см}}^{\text{тв}})}{\partial X_i^{\text{тв}}} = \frac{\partial (\Delta G_{\text{см}}^{\text{ж}})}{\partial X_i^{\text{ж}}}. \quad (10.20)$$

На основе уравнения (10.20) могут быть получены уравнения ликвидуса и солидуса с учетом природы твердых и жидких растворов, находящихся в равновесии.

Отметим, что уравнения кривых ликвидуса и солидуса могут использоваться как для описания, так и для построения диаграмм фазовых равновесий в тех случаях, когда известны параметры, входящие в уравнения.

§ 2. Диаграммы фазовых равновесий с эвтектическим превращением

В двойных системах, в которых кристаллические структуры компонентов различаются, а их растворение друг в друге приводит к понижению температур кристаллизации, часто происходят эвтектические превращения.

Диаграмма с эвтектическим превращением схематически показана на рис. 10.5, а. Она состоит из семи фазовых областей: однофазные области — жидкий раствор (Ж), твердый раствор на основе компонента А (α), твердый раствор на основе компонента В (β); двухфазные области — жидкий и твердый растворы на основе компонента А ($\text{Ж} + \alpha$), жидкий и твердый растворы на основе компонента В ($\text{Ж} + \beta$), два твердых раствора α и β ; трех-

фазная область образована тремя фазами фиксированного состава — жидким раствором состава e и двумя твердыми растворами состава α_a и β_b . Трехфазная область существует при постоянной температуре (температуре эвтектического превращения).

Наклонные линии солидуса $A'a$ и $B'b$ являются геометрическим местом фигуративных точек твердых растворов предельной концентрации, существующих при определенных температурах в равновесии с жидкими растворами, составы которых лежат на линиях ликвидус $A'e$ и $B'e$. Линии солидуса и ликвидуса являются сопряженными элементами диаграммы фазового равновесия. В общем случае под **сопряженными элементами** фазовой диаграммы понимают геометрические элементы (точки, линии, поверхности, ...), которые фиксируют составы фаз, находящихся в равновесии друг с другом при выбранных внешних параметрах (T, P).

Горизонтальная линия aeb — **эвтектическая линия**. Только три точки на линии aeb — фигуративные, они характеризуют предельную

концентрацию твердых растворов α (точка a) и β (точка b) и жидкого раствора (точка e) при температуре эвтектического превращения.

Линии aa' и bb' — линии растворимости, на них лежат составы твердых растворов, находящихся в равновесии. Кривые растворимости являются сопряженными кривыми.

На рис. 10.5, в приведены кривые изобарно-изотермных потенциалов твердых растворов α и β и жидкого раствора при температуре эвтектики. Эвтектическая температура T_e и положение эвтектической точки (точки e) в случае образования в системе идеальных жидких растворов и при малой растворимости компонентов друг в друге в твердом состоянии могут быть рассчитаны из совместного решения уравнений ликвидуса компонентов A и B :

$$\exp \left[\frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_e} \right) \right] + \exp \left[\frac{\Delta H_B}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_e} \right) \right] = 1; \quad (10.21)$$

$$X_A + X_B = 1.$$

В сплавах составов от a до b при температуре T_e происходит распад жидкого раствора состава e (J_e) на два твердых раствора составов a (T_{α}) и b (T_{β}) по реакции $J_e \rightleftharpoons T_{\alpha} + T_{\beta}$. Особенность эвтектической линии aeb состоит также в том, что при эвтектической температуре в сплавах состава от a до b в равновесии находятся три фазы указанного выше состава, поэтому при температуре T_e число степеней свободы в этих сплавах равно нулю ($C = 2 - 3 + 1 = 0$). Таким образом, эвтектическое превращение в двухкомпонентной конденсированной ($P = \text{const}$) системе является неинвариантным.

В ходе охлаждения однофазной области увеличивается насыщенность твердого раствора, и при температуре пересечения линии состава с наклонной линией диаграммы сплав оказывается в состоянии пре-

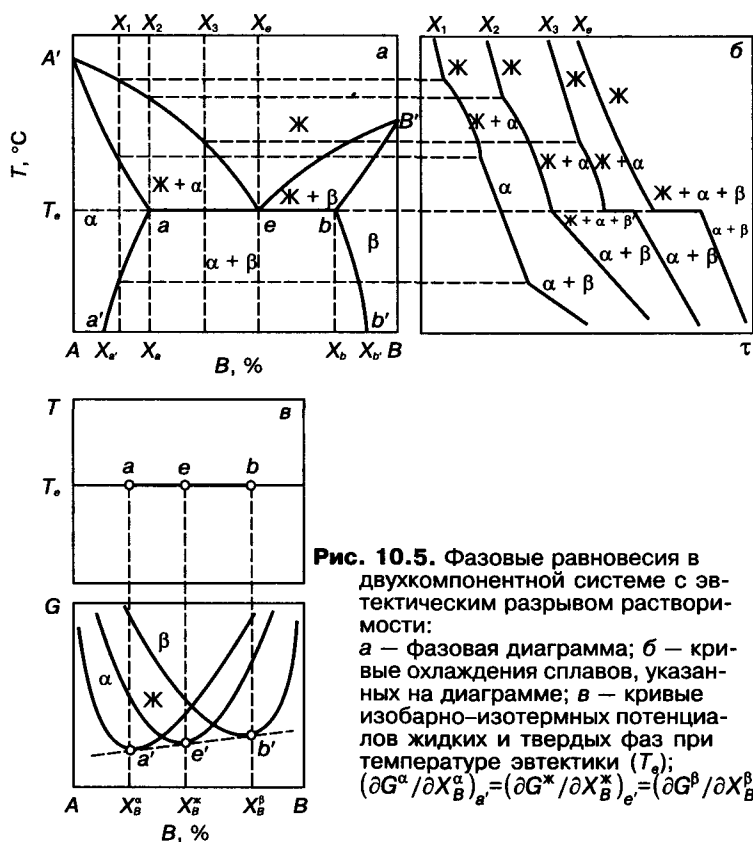


Рис. 10.5. Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе с эвтектическим разрывом растворимости: а — фазовая диаграмма; б — кривые охлаждения сплавов, указанных на диаграмме; в — кривые изобарно-изотермных потенциалов жидких и твердых фаз при температуре эвтектики (T_e); $(\partial G^\alpha / \partial X_B^\alpha)_e = (\partial G^* / \partial X_B^*)_e = (\partial G^\beta / \partial X_B^\beta)_e$.

дельно насыщенного раствора. Ниже точки пересечения начинается распад пересыщенного раствора с выделением другой фазы, состав которой характеризуется точкой пересечения коноды со второй наклонной линией, сопряженной с первой и ограничивающей данную двухфазную область. При охлаждении в пределах двухфазной области одновременно изменяются как состав обеих фаз, так и их количественное соотношение.

На диаграмме рис. 10.5, а показаны линии составов четырех характерных сплавов и соответствующие им кривые охлаждения (рис. 10.5, б) с указанием фазового состава сплавов в различных температурных интервалах. Протяженность площадки на кривых охлаждения, связанных с невариантным превращением для сплавов X_3 и X_e , пропорциональна количеству жидкого расплава, претерпевающего эвтектическое превращение при температуре T_e . Для сплава X_e это количество составляет 100 %, а для сплавов X_1 и X_2 — 0, для всех остальных оно определяется по правилу рычага или по закону аддитивности¹.

Следует обратить внимание на то, что при охлаждении любого сплава, лежащего в двухфазной области ($\alpha + \beta$), начиная с температуры T_e , изменяется состав обоих твердых растворов по кривым aa' и bb' , при этом они обедняются растворенным компонентом. Количественное соотношение фаз α и β определяется по правилу рычага.

Для диаграмм с эвтектикой возникает необходимость ввести кроме понятия «фаза» еще понятие «структурная составляющая». Для диаграмм с неограниченной растворимостью в твердом состоянии эти понятия совпадают.

В области ($\alpha + \beta$) диаграммы с эвтектикой любой сплав имеет одинаковый фазовый состав: смесь из фаз α и β , но по условиям образования этих фаз, характеру их расположения и форме частиц сплавы различаются.

Это различие существенно, поскольку свойства сплавов зависят не только от состава фаз, но и от геометрии и характера взаимного расположения частиц разных фазовых составляющих. Структурными составляющими являются первичные кристаллы, выделяющиеся из жидкого раствора, и кристаллы, образовавшиеся при протекании однотипных фазовых превращений. Так, например, структурные составляющие сплава X_3 (см. рис. 10.5) — это первичные кристаллы, выделяющиеся из пересыщенного жидкого раствора (их состав можно установить по линии солидуса); вторичные кристаллы — из пересыщенного твердого раствора (их состав определяют по линии растворимости); эвтектика, представляющая собой смесь кристаллов двух твердых растворов, одновременно образующихся по эвтектической реакции².

Вид различных структурных составляющих схематически показан на рис. 10.6.

Исходя из сказанного, сплавы в системе, приведенной на рис. 10.5, включают следующие структурные составляющие: от A до X_a — α -первичные кристаллы; от X_a до X_d — α -первичные + β -вторичные кристаллы; от X_d до X_e (доэвтектические сплавы) — α -первичные кристаллы + эвтектика ($\alpha + \beta$) + β -вторичные кристаллы; сплав состава X_e (эвтектический сплав) — эвтектика ($\alpha + \beta$)³; от X_e до X_b (заэвтектические сплавы) — β -первичные кристаллы + эвтектика ($\alpha + \beta$) + α -вторичные кристаллы; от X_b до X_v — β -первичные + α -вторичные кристаллы; от X_v до B — β -первичные кристаллы.

Диаграммы с эвтектикой, схематически рассмотренные выше, характеризуются тем, что предельная концентрация растворов α и β относительно велика. Взаимная растворимость компонентов, хотя и ограничена, но достаточно существенна и может составлять единицы и даже десятки процентов. Однако в ряде слу-

¹ Количественное сопоставление размеров горизонтальных площадок на кривых охлаждения (или нагрева) возможно лишь для сплавов одинаковой массы.

² При температуре эвтектического превращения эвтектика состоит из первичных кристаллов, а при понижении температуры в ней появляются вторичные кристаллы.

³ Подчеркнем особенность эвтектики как структурной составляющей. Эвтектика состоит из кристаллов двух твердых фаз фиксированного состава (α_e и β_e) только при температуре эвтектического превращения. При охлаждении в эвтектике идут процессы распада, в результате которого образуются вторичные кристаллы α - и β -твердых растворов.

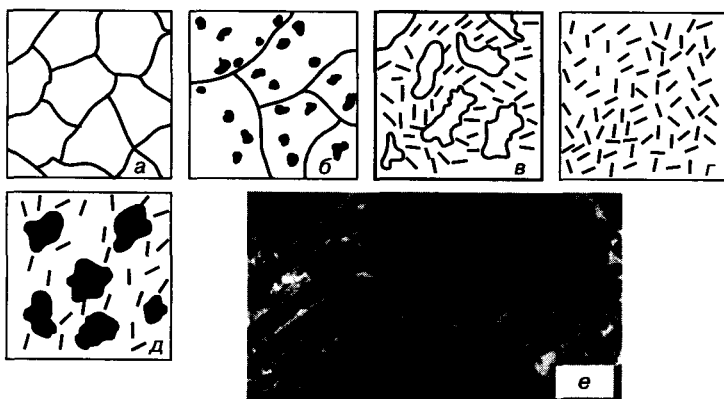


Рис. 10.6. Схематическое изображение структуры некоторых сплавов системы с эвтектическим разрывом растворимости, содержащих различные структурные составляющие (а–д) и структура ($\times 120$) эвтектического сплава состава 72 % (мол.) Sb_2 , 28 % (мол.) InTe квазидвойной системы $\text{InTe}-\text{Sb}_2$ (е): а — первичные кристаллы; б — α -первичные кристаллы + β -вторичные кристаллы; в — α -первичные кристаллы + эвтектика ($\alpha + \beta$); г — эвтектика ($\alpha + \beta$); д — β -первичные кристаллы + эвтектика ($\alpha + \beta$)

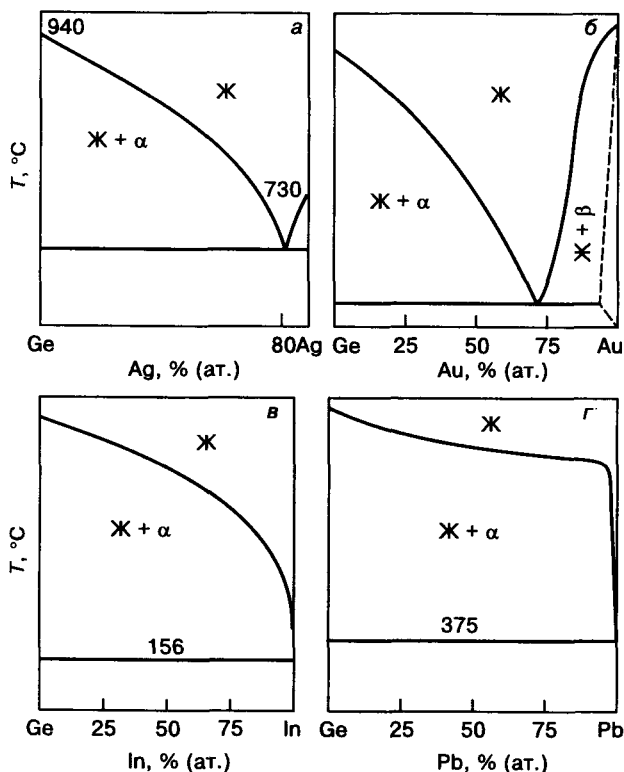


Рис. 10.7. Диаграммы фазовых равновесий систем полупроводник—металл с нормальной (а, б) и вырожденной (в, г) эвтектикой: а — $\text{Ge}-\text{Ag}$; б — $\text{Ge}-\text{Au}$; в — $\text{Ge}-\text{In}$; г — $\text{Ge}-\text{Pb}$

чаев, в том числе в тех, когда одним из компонентов системы является полупроводник, а другим — металл, вид фазовой диаграммы, описывающей систему, изменяется. Это изменение связано с тем, что полупроводник, обладающий направленными и насыщенными химическими связями, плохо растворяет в себе элементы с иным типом химической связи (велика $\Delta H_{\text{см}}$). В таких системах часто эвтектический состав жидкости смещается к чистому металлу. Фазовые диаграммы, характеризующие подобные системы, называют **диаграммами с вырожденной эвтектикой**. К таким системам относятся, в частности, $\text{In}-\text{Ge}$, $\text{Ge}-\text{Pb}$, $\text{Ge}-\text{Sn}$, $\text{Ge}-\text{Bi}$. Фазовые диаграммы некоторых систем с вырожденной эвтектикой представлены на рис. 10.7.

Исследования, выполненные с использованием сверхчистых материалов, прецизионных методов определения химического состава, анализа и измерения электрофизических параметров, показали, что всегда имеется хотя бы ничтожная взаимная растворимость компонентов. Это подтверждает справедливость термодинамического вывода, приведенного в гл. 8.

Металлы растворяются в полупроводниках, как правило, в очень малых концентрациях, исчисляемых сотыми и тысячными долями атомных процентов. Для изображения такой малой растворимости на фазовых диаграммах потребовалось, как уже отмечалось выше, введение иного масштаба по оси концентраций. В качестве примера можно привести изображение фазовых диаграмм систем $\text{Si}-\text{Fe}$ и $\text{Si}-\text{Au}$ (см. рис. 9.1).

Растворимость металлов в полупроводниках оказалась не только малой, но и своеобразно зависящей от температуры, что имеет большое практическое значение. В ранее рассмотренных диаграммах с эвтектикой максимальная растворимость одного компонента в другом имела место при эвтектической температуре. Эта закономерность справедлива для большинства растворов на основе металлов. Однако в случае растворов на основе полу-

проводников (Ge, Si, соединений типа $A^{III}B^V$) максимальная растворимость наблюдается при температурах, значительно превышающих эвтектические, и уменьшается вблизи температуры эвтектики. Так, в системах Si—Au и Si—Fe (см. рис. 9.1) растворимость при T_e в 10—15 раз меньше, чем максимальная (при $T > T_e$).

Такой вид растворимости, когда максимум ее соответствует температурам, превышающим эвтектическую, назван **ретроградной растворимостью**. Он наблюдается для твердых растворов многих металлов в германии и кремнии. По-видимому, такой же характер имеет растворимость ряда металлов, а также собственных компонентов в соединениях типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и других алмазоподобных соединениях. В твердых растворах на основе металлов ретроградная растворимость встречается редко.

Термодинамические причины ретроградной растворимости изучены недостаточно. Она связана с большой величиной энтальпии смешения при растворении примесей в полупроводниках. Это подтверждается следующими приближенными расчетами.

Расчет ведут по уравнениям (9.286) и (9.31). Для получения температурной зависимости предельной концентрации примеси (**концентрации насыщения**) в

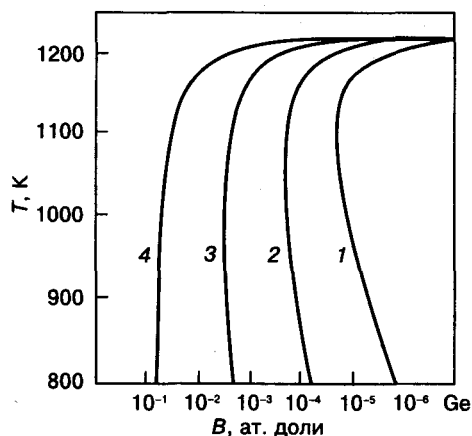


Рис. 10.8. Линии солидуса и растворимости в германии, рассчитанные по уравнению (9.31) для различных значений $\Delta H_{см}^{TB}$, кДж/моль: 1 — 93,4; 2 — 69,72; 3 — 46,20; 4 — 23,10

твердом растворе на основе одного из компонентов (например, в растворе компонента B в компоненте A) по уравнению (9.286) определяют температурную зависимость концентрации примеси в жидком растворе (например, X_B^*). Подставив значения X_B^* в уравнение (9.31), получают возможность рассчитать температурную зависимость $X_{насB}^{TB}$ и, следовательно, построить график $X_{насB}^{TB} = f(T)$.

На рис. 10.8 показано несколько линий предельной растворимости примеси — компонента B — в германии, полученных при значении энтальпии плавления $\Delta H_{пл} = 37,08$ Дж/моль и разных значениях энтальпии смешения $\Delta H_{см}^{TB}$.

Из рис. 10.8 видно, что ретроградная растворимость проявляется только при больших значениях $\Delta H_{см}^{TB}$ и тем сильнее, чем больше

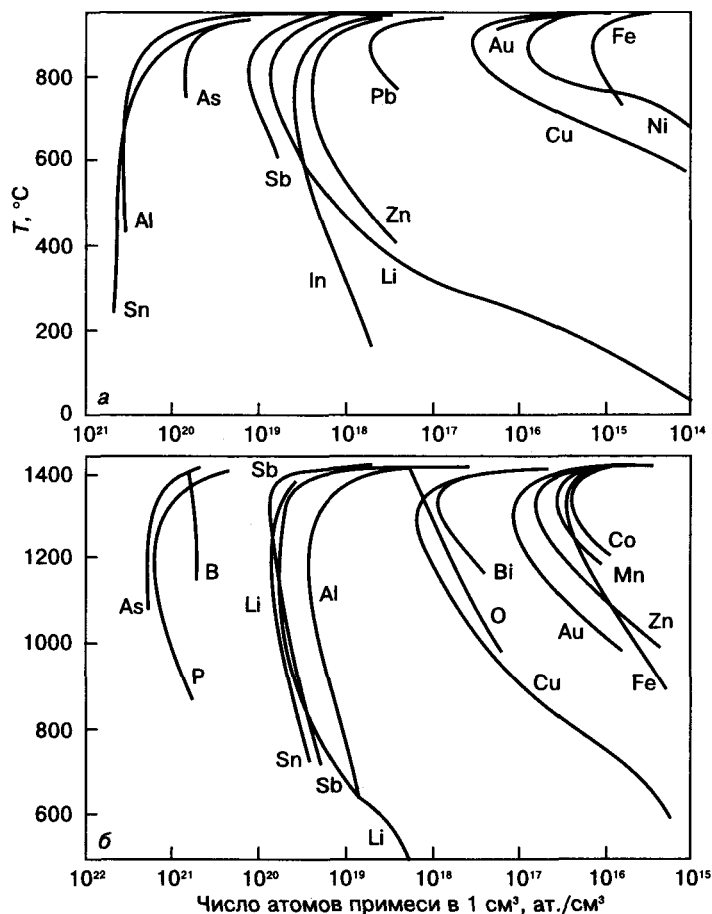


Рис. 10.9. Ретроградная растворимость примесей в германии (а) и кремнии (б)

это значение. Подчеркнем, что чем больше значение $\Delta H_{\text{см}}^{\text{TB}}$, тем при более высокой температуре начинается распад твердого раствора на две фазы. Если температура плавления растворителя при этом намного выше температуры эвтектики, то уменьшение предельной концентрации твердого раствора начинается при температуре выше эвтектической.

На рис. 10.9 приведены фактические данные о растворимости примеси (в том числе и о ретроградном характере растворимости ряда примесей) в германии и кремнии.

Отметим, что превращения эвтектического типа могут испытывать не только жидкие, но и твердые растворы. Нонвариантное превращение, заключающееся в распаде твердого раствора на две другие твердые фазы, принято называть **эвтектоидным**, а соответствующую структурную составляющую — **эвтектоидом**.

Типичным примером эвтектоидного превращения может служить превращение в системе Fe—C (рис. 10.10). В этой системе аустенит (твердый раствор углерода в γ -железе с ГЦК решеткой), содержащий 0,8 % (мас.) C, распадается при температурах ниже 723 °C на две фазы: карбид железа Fe_3C (цементит) и твердый раствор углерода в α -железе (ОЦК решетка), содержащий 0,04 % (мас.) C (феррит). Эвтектоидная структурная составляющая, содержащая две указанные фазы, называется **перлитом**. Количество перлита, форма и размеры входящих в него частиц цементита и феррита оказывают определяющее влияние на свойства сталей. Они во многом зависят от скорости охлаждения стали и изотермической выдержки при температуре ниже эвтектоидной.

Рассмотренный пример иллюстрирует еще одну важную особенность эвтектоидного превращения: оно связано с перемещением (диффузией) компонентов в твердом растворе на очень большие расстояния. Так, для того, чтобы в стали, содержащей

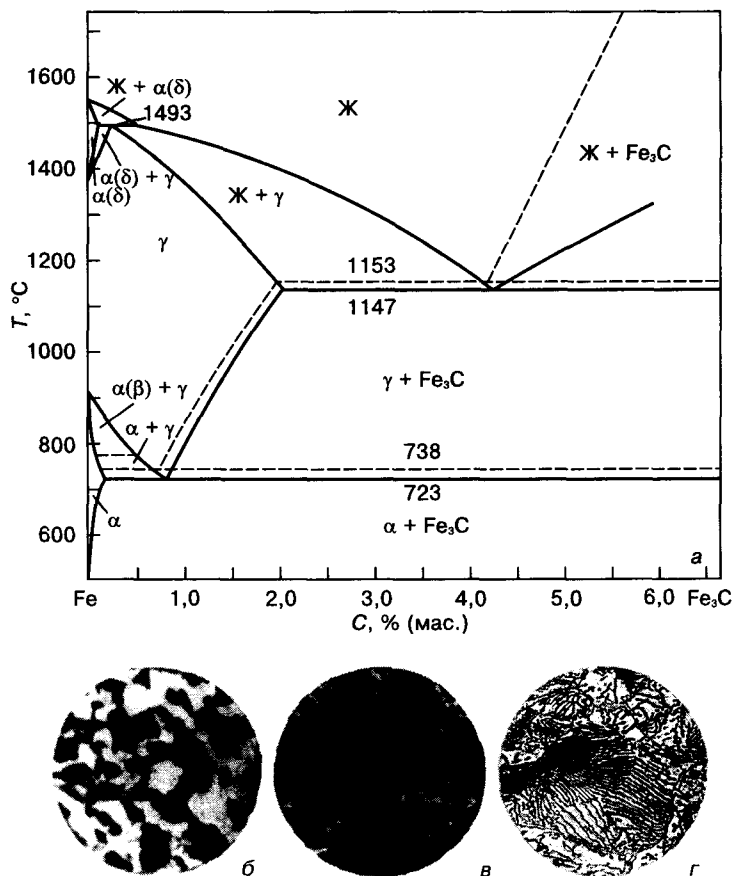


Рис. 10.10. Диаграмма системы Fe—C (а) и типичные структуры сплавов этой системы (б—г) после медленного охлаждения:

б, в — доэвтектоидные стали с содержанием углерода 0,35 и 0,6 % (мас.) соответственно; г — эвтектоидная сталь (перлит)

0,8 % (мас.) C, при эвтектоидном превращении образовалась частица Fe_3C размером в ~ 100 нм, атомы углерода должны собраться из 1,5 миллиона элементарных ячеек.

Характер диаграмм с эвтектикой в системах полупроводник—металл и полупроводник—полупроводник играет важную роль при выборе сплавов для легирования полупроводников и образования контактов методами сплавления или диффузии.

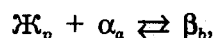
§ 3. Диаграммы фазовых равновесий с перитектическим превращением

Одной из особенностей рассмотренных выше диаграмм с эвтектикой является то, что компоненты системы (А и В), растворяясь друг

в друге, понижают температуру плавления раствора со стороны как компонента А, так и В.

Если же при ограниченной растворимости компонентов друг в друге один из них, например В, растворяясь в А, понижает температуру плавления растворов на его основе, а компонент А, растворяясь в В, наоборот, повышает $T_{пл}$ раствора, то вместо эвтектического превращения реализуется так называемое перитектическое превращение (рис. 10.11, а).

Эвтектическое превращение в двойной системе заключается в распаде раствора при охлаждении на две другие фазы; **перитектическое превращение**, наоборот, представляет собой процесс образования одной фазы в результате взаимодействия двух других фаз, полностью или частично исчезающих при этом. Эту реакцию записывают так:



где $Ж_p$ — жидкость фиксированного состава; α_a и β_b — твердые растворы фиксированных составов.

Перитектическое превращение в двойной системе является неинвариантным ($C = 0$). Составы трех равновесных фаз, находящихся в равновесии, определяются координатами точек p , a , b . Эти точки расположены в местах пересечения линий фазовой диаграммы; между этими точками может быть проведена горизонтальная прямая, получившая название **линии перитектики** (см. точки a , p , b на рис. 10.11, а).

На рис. 10.11, б приведены кривые охлаждения для пяти сплавов X_b , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , составы которых показаны на рис. 10.11, а. На кривых охлаждения указан фазовый состав сплавов в различных температурных интервалах.

Протяженность площадки на кривых охлаждения при температуре плавления перитектического превращения T_p для сплавов X_b , X_1 , X_2 пропорциональна массе¹ вза-

имодействующих жидкого раствора и твердой фазы (т. е. количеству фазы, образовавшейся по перитектической реакции при T_p). Для сплава X_b эта масса принимается за 100 %. Для остальных сплавов по протяженности площадки с помощью правила рычага можно определить долю сплава, претерпевающую перитектическое превращение.

Для сплавов, составы которых лежат в интервале от X_a до X_b , количество жидкой фазы при температуре T_p недостаточно, чтобы произошло взаимодействие со всей твердой фазой. В итоге после перитектического превращения, кроме новой фазы, сплавы будут содержать и избыточное количество первичных кристаллов фазы α . Для сплава X_1 при температуре чуть ниже T_p доля избыточных кристаллов α в сплаве будет равна $Y = (X'_1 b / ab) \cdot 100 \%$.

Для сплавов, составы которых лежат в интервале от X_b до X_p , количество фазы β при T_p будет мало по сравнению с количеством жидкой фазы. В итоге по завершении перитектического превращения в сплавах сохранится избыточное количество жидкой фазы. В сплаве X'_2 ее доля составит $Y = (bX'_2 / bp) \cdot 100 \%$.

Важной особенностью системы с перитектикой является то, что при температуре T_p кристаллизация завершается только у части сплавов, претерпевающих перитектическое превращение. Как видно из диаграммы на рис. 10.11, а, для сплавов в интервале от X_b до X_p

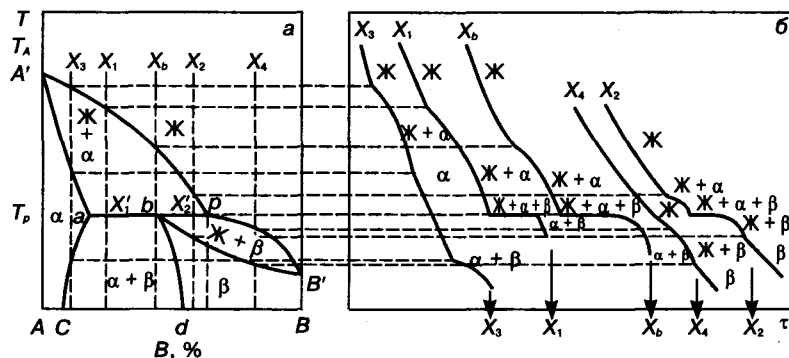


Рис. 10.11. Диаграмма с перитектическим превращением (а) и кривые охлаждения (б) сплавов, указанных на диаграмме

¹ Количественное сопоставление размеров горизонтальных площадок на кривых охлаждения (или нагрева) возможно лишь для сплавов одинаковой массы.

кристаллизация завершается ниже T_p на линии bB' .

Линией ликвидуса (начало кристаллизации) является линия $A'rB'$, а линиями солидуса — линии $A'a$ и bB' . Линии aC и bd — линии растворимости. Линия ap — **перитектическая горизонталь**, на ней лежат три фигуративные точки (a , b и p), отвечающие составу фаз, претерпевающих невариантное превращение.

Если превращение, аналогичное перитектическому, происходит с участием только твердых фаз, то его называют **перитектоидным**.

§ 4. Диаграммы фазовых равновесий с химическими соединениями

В соответствии со сказанным выше в случае большой отрицательной величины теплоты смещения $\Delta H_{см}^{TB}$, т. е. при большом химическом сродстве компонентов системы, их взаимодействие приводит к образованию химических соединений.

Закономерности образования металлических и полупроводниковых соединений, их физическая природа и свойства обсуждены в гл. 4—7. Ниже рассмотрены лишь особенности фазовых диаграмм с химическими соединениями. С этих позиций все соединения можно классифицировать по двум признакам.

1. По соотношению составов соединения и жидкой фазы, образующейся при плавлении этого соединения. Соединения, для которых эти составы совпадают, называются **конгруэнтно плавящимися**, или стойкими. Если же указанные составы не совпадают, соединения называют **инконгруэнтно плавящимися**, или нестойкими.

2. По способности растворять в себе компоненты соединения. Область твердых растворов компонентов на основе соединения называют **областью гомогенности соединения**.

Различают соединения с широкой (исчисляемой процентами) и с узкой (десятыми и меньшими долями процента) областью гомогенности. Узкие области гомогенности, как правило, не удается показать на диаграммах фазового равновесия, построенных в

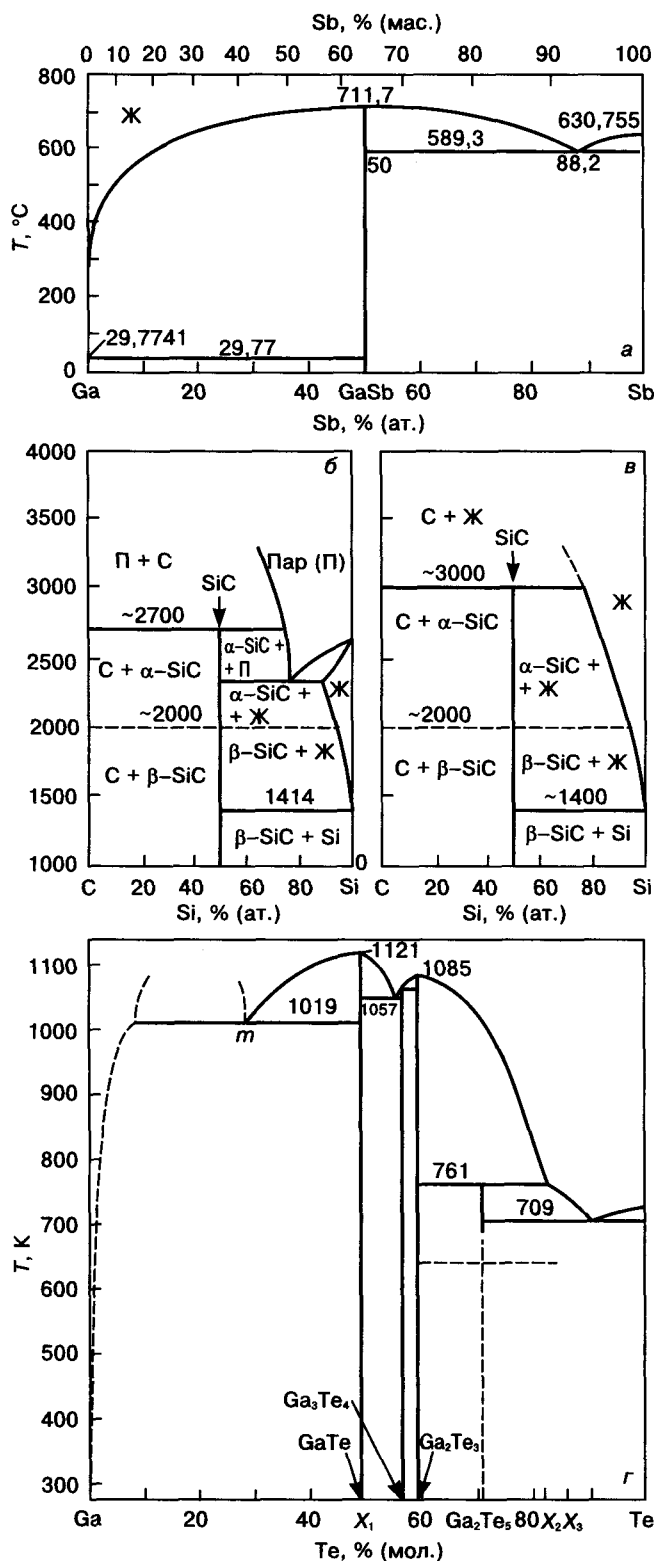
обычном масштабе, однако они приводятся на неполных фазовых диаграммах, представляющих «вырезки» из полных. Области гомогенности в таких вырезках из фазовых диаграмм очерчены линиями солидуса и растворимости.

Конгруэнтно плавящиеся соединения. Соединения этого типа образуются во многих системах типа полупроводник—полупроводник, металл—полупроводник, металл—металл. В общем случае температура плавления такого соединения отвечает стехиометрическому составу, и в этом месте на фазовой диаграмме «сходятся» максимумы ликвидуса и солидуса (рис. 10.12). Такая система обычно содержит нормальные или вырожденные эвтектики и может быть разделена на частные простые системы, при этом соединения выступают в качестве компонентов этих систем, а следовательно, ординаты соединений делят диаграмму на частные диаграммы: $M = C + 1$, где M — число частных диаграмм; C — число конгруэнтно плавящихся соединений в системе. Так, диаграммы $In-As$ и $Ga-As$ разделяются на две частные диаграммы, $Gr-Si$ — на четыре, т. е. конгруэнтно плавящееся соединение выступает как компонент частной системы.

Иноконгруэнтно плавящиеся соединения (см. рис. 10.12). Плавление таких соединений, например Ga_3Te_4 (см. рис. 10.12, г), идет как превращение перитектического типа при нагреве, т. е. твердая фаза исчезает при плавлении, распадаясь на две новые фазы: жидкую и твердую, составы которых лежат по обе стороны состава исходного соединения.

Температура плавления инконгруэнтно плавящегося соединения лежит ниже линии ликвидуса, в результате чего линия ликвидуса не имеет максимума, связанного с составом соединения. Разбивать диаграмму состояния с нестойким соединением на частные диаграммы, принимая это соединение за компонент системы, нельзя.

Если в системе помимо инконгруэнтно плавящегося соединения есть и конгруэнтно плавящееся, то в соответствующей области концентраций на линиях ликвидуса и солидуса будут наблюдаться максимумы, как это имеет



место, в том числе, в системе Ga—Te (см. рис. 10.12, г) в случае соединений GaTe и Ga₂Te₃.

Соединения, образующие широкие области гомогенности. Соединения этого типа весьма распространены в металлических и некоторых полупроводниковых системах. Н. С. Курнаков выделил среди подобных соединений две группы: дальтони́ды и бертоллиды.

Дальтони́ды — соединения с широкой областью гомогенности — характеризуются тем, что соединение формульного состава находится внутри области гомогенности (рис. 10.13, а—в); общим для диаграмм с дальтонидными фазами является присутствие **сингулярной точки** на кривых ликвидуса и солидуса, состав в которой отвечает дальтони́ду и простым стехиометрическим соотношениям компонентов. На диаграмме состав—свойство формульному составу соединения, как правило, соответствует экстремальное значение ряда свойств.

Бертоллиды характеризуются тем, что соединение формульного состава лежит вне области гомогенности (рис. 10.13, г и д). Это означает, что соединение бертоллидного типа формульного состава не существует. Сплав, отвечающий формуле соединения, состоит из двух фаз, одна из которых представляет собой твердый раствор на основе соединения. Изобарно-изотермный потенциал этого твердого раствора меньше изобарно-изотермного потенциала соединения строго формульного состава. На диаграмме состав—свойство в пределах составов, отвечающих области гомогенности, свойства изменяются монотонно.

Соединения, образующие узкие области гомогенности. К ним относится большинство полупроводниковых соединений, которые обра-

Рис. 10.12. Диаграммы фазового равновесия систем с конгруэнтно плавящимися (стойкими) и инконгруэнтно плавящимися (нестойкими) химическими соединениями:

а — система Ga—Sb¹, в которой образуется одно стойкое соединение — антимонид галлия (GaSb); б, в — системы Si—C при давлении $P = 1$ и 300 ат соответственно, в системе образуется одно нестойкое соединение — карбид кремния (SiC); г — система Ga—Te², в которой образуются два стойких (GaTe и Ga₂Te₃) и два нестойких (Ga₃Te₄ и Ga₂Te₅) соединения

¹ Ngai T. L., Sharma R. E., Chang Y. A. // Bull. of Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 5. N 5. P. 586.

² Blachnik R., Irle E. // J. Less. Common Metals. 1985. V. 113. L.1—L.2.

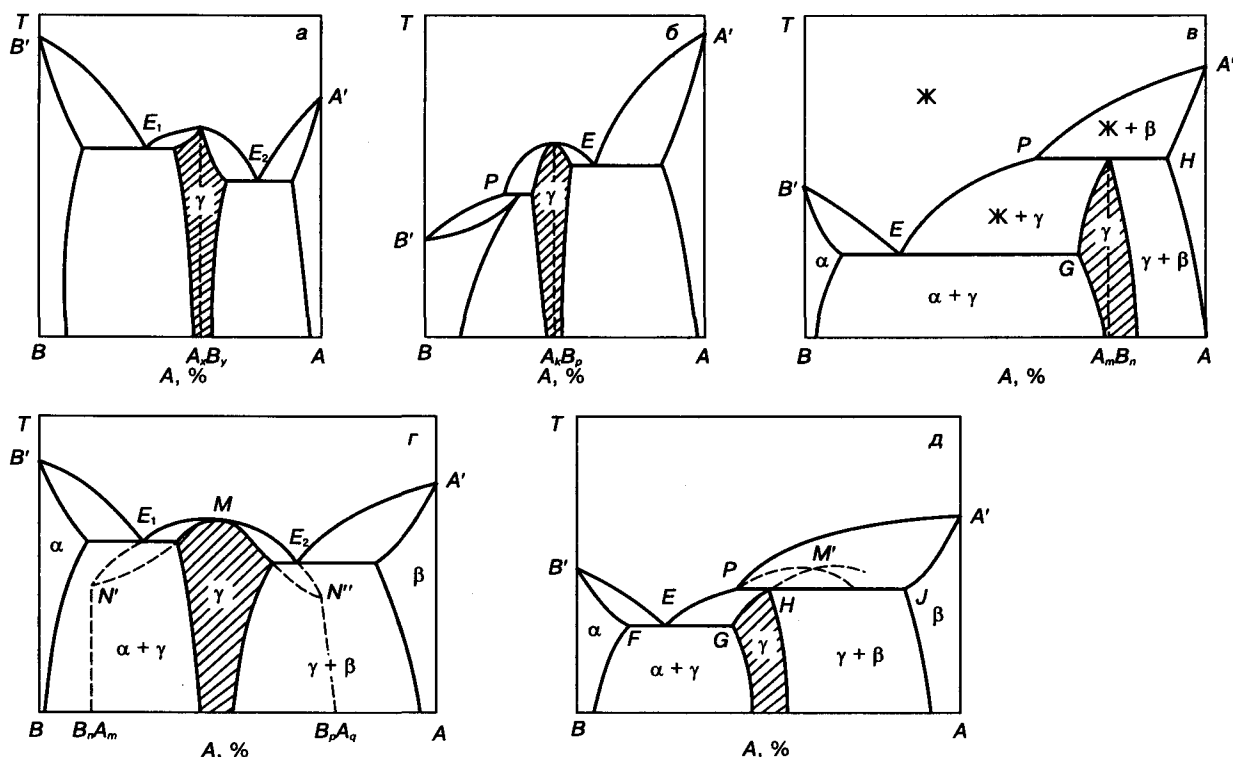


Рис. 10.13. Системы, в которых образуются дальтониидные (а–в) и бертоллидные (г, д) фазы:
а, б — конгруэнтно плавящиеся соединения A_kB_l и A_kB_p ; в — инконгруэнтно плавящееся соединение A_mB_n ;
г — фаза γ с открытым максимумом (кривая ликвидуса); д — фаза γ со скрытым максимумом (кривая ликвидуса)

зуют узкие области твердых растворов с компонентами, входящими в состав соединений. Так, ширина области гомогенности колеблется от десятых (например, в соединениях типа $A_2^{\text{II}}B_3^{\text{VI}}$, в частности для In_2Te_3 — от 59,5 до 60,0 % (ат.) Te) до сотых ($A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$) и даже тысячных ($A^{\text{III}}B^{\text{V}}$) долей атомного процента. Подчеркнем, однако, что соединения с узкими областями гомогенности в многокомпонентных системах ($K > 2$) могут образовывать на своей основе твердые растворы большой протяженности.

Несмотря на малую величину, растворимость играет важнейшую роль в формировании физических свойств соединения. Поэтому изучение свойств твердых растворов, расположенных в узкой области гомогенности (т. е. с избытком компонентов А и В), представляет собой важную и экспериментально сложную задачу.

Одной из особенностей является то, что в очень большом числе случаев на основе соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ в пределах области гомогенности образуются суперпозиции твер-

дых растворов, например твердый раствор вычитания и твердый раствор внедрения. Другая особенность заключается в том, что максимум температуры плавления приходится в этих случаях на составы, несколько отличающиеся от стехиометрического (см. гл. 4). Экспериментально получить подобное соединение строго стехиометрического состава иногда бывает довольно трудно. Температура плавления таких соединений лежит на линии солидуса и смещена из точки максимума, где сходятся кривые ликвидуса и солидуса. Строго говоря, соединение в этом случае не является конгруэнтно плавящимся: составы плавящегося соединения и образующейся жидкой фазы не совпадают. Понятно, что при кристаллизации жидкой фазы, состав которой отвечает составу стехиометрического соединения, образуется твердая фаза с составом, отличным от стехиометрического и лежащим в области гомогенности соединения (см. рис. 8.5, а). Однако при небольшом отклонении от стехиометрии соединение, плавящееся

ся с открытым максимумом, будем рассматривать, в первом приближении, как конгруэнтно плавящееся соединение.

§ 5. Отклонения от равновесного состояния. Роль диаграмм фазовых равновесий при выборе условий кристаллизации и термической обработки

Фазовые превращения, рассмотренные в гл. 8 и 9, относятся к равновесным при данной температуре. Иначе говоря, предполагается, что скорость изменения температуры так мала, что при каждой данной температуре успевают совершиться все атомные перемещения, связанные с изменением химического и фазового составов, описываемые конкретной диаграммой фазовых равновесий.

Однако продолжительность этих атомных перемещений, осуществляемых, как правило, диффузионным путем, зависит прежде всего от природы диффундирующего элемента, среды, температуры, размера и степени совершенства кристаллов и других факторов. В реальных условиях время, необходимое для достижения равновесного состояния, может быть различным: от секунд и даже долей секунд до многих сотен часов. Этим объясняется тот факт, что на практике редко наблюдаются равновесные фазовые состояния. Более того, такие состояния достигаются с трудом, правилом же будут отклонения от равновесного состояния в той или иной степени.

Примером такого отклонения служит неравномерное распределение компонентов в легированных монокристаллах, выращенных из расплава (или раствора), или легированных слитках, отлитых в изложницы. Это явление получило название **ликвации**, и заключается оно в том, что химические составы участков легированных монокристаллов (или легированных слитков), затвердевших в начале процесса кристаллизации и позднее, отличаются друг от друга. Для устранения ликвации иногда используют продолжительный высокотемпературный нагрев (**гомогенизирующий отжиг**), но и он далеко не всегда обеспечивает достижение **равновесия** —

выравнивание состава по всему монокристаллу (слитку). Применяют также специальные способы кристаллизации для выращивания кристаллов с однородным распределением компонентов (в том числе и примесей).

Рассмотрим подробнее явление ликвации на примере образования твердых растворов. Ликвация связана с тем, что при любой температуре кристаллизации твердая фаза отличается по составу от жидкой. Степень этого различия характеризуется коэффициентом распределения. В равновесных условиях $k_0 = C_{\text{тв}}/C_{\text{ж}}$.

На рис. 10.14 показана схема ликвации на примере сплавов с $k_0 < 1$.

Рассмотрим непрерывную кристаллизацию сплава r состава C_0 при охлаждении в температурном интервале кристаллизации. В соответствии с фазовой диаграммой при температуре начала кристаллизации T_0 в нем должны появиться кристаллы состава a , при температуре T_1 — кристаллы состава b , при T_2 — состава c и т. д. Таким образом, с понижением температуры образуются слои твердой фазы, обогащенные примесью — компонентом B .

В условиях равновесной кристаллизации состав твердой фазы, отвечающий каждому значению температуры, должен быть одинаковым по всему объему, а не только в слоях, закристаллизовавшихся при данной температуре. Для соблюдения этих условий необходимо, чтобы успевало пройти диффузионное выравнивание: а) в жидкой фазе; б) состава слоев ранней и поздней кристаллизации в твердой фазе. Первое требование вызвано тем, что в ходе кристаллизации при $k_0 < 1$

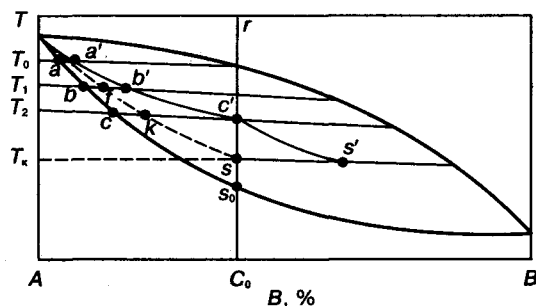


Рис. 10.14. Схема ликвации в сплавах системы с неограниченной растворимостью компонентов

слой жидкого расплава, примыкающий к поверхности кристалла, обогащается примесью, которая как бы «оттесняется» кристаллом в расплав, поскольку $C_{ТВ}^B < C_{ж}^B$. При этом в реальных условиях при кристаллизации сплавов с $k_0 < 1$ эффективный коэффициент распределения $k_{эф}$ больше равновесного коэффициента распределения k_0 . В реальных условиях диффузионное выравнивание в твердой фазе из-за значительных скоростей охлаждения никогда не проходит полностью, и кристаллизация идет по неравновесному солидусу. Если же принять, что в жидкой фазе успевает пройти выравнивание состава, то неравновесный солидус — линия $a's$ — в рассматриваемом случае (см. рис. 10.14) лежит правее линии равновесного солидуса as_0 . На линии неравновесного солидуса лежат составы твердой фазы, кристаллизация которой прошла в неравновесных условиях. В условиях неравновесной кристаллизации может изменяться положение не только кривой солидуса, но и кривой ликвидуса.

За счет увеличения скорости охлаждения (правда, не очень большой) в случае сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов, состав последних порций кристаллизующегося расплава (а следовательно, и твердой фазы) можно получить близким к составу второго (легкоплавкого) компонента. В таком процессе в значительной степени подавляются процессы выравнивающей диффузии и понижается температура кристаллизации.

В результате неравновесной кристаллизации химический состав кристалла (слитка) может быть неоднородным и по сечению; этому способствует, в частности, неровность (неплоскостность) фронта кристаллизации. Возможны случаи, когда при температурах значительно более низких, чем равновесная, на фронте кристаллизации образуются вытянутые кристаллы, которые получили название **дендритов** (древовидных образований). Состав дендритов отличается от состава других участков поликристалла.

Это явление получило название **внутрикристаллической, или дендритной ликвации**. Разный химический состав обуславливает разную химическую травимость, что позволяет

хорошо выявлять внутрикристаллическую ликвацию металлографически (рис. 10.15).

Выше было сказано, что в общем случае выравнивание состава жидкой фазы в процессе кристаллизации может пройти полностью, но на практике и это условие часто не удается соблюсти по следующим причинам. Выравнивание состава расплава осуществляется

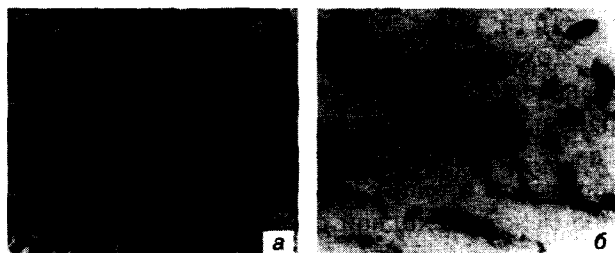


Рис. 10.15. Микроструктура сплава со следами дендритной кристаллизации до (а) и после (б) отжига

прежде всего за счет диффузии. Степень эффективности этого процесса зависит от скорости диффузии примеси в расплаве и ряда других факторов. Для выравнивания состава можно создавать в расплаве конвекционные потоки с помощью перемешивания. Однако и в этом случае скорость перемещения в слое расплава, непосредственно примыкающего к поверхности твердой фазы, очень мала, и единственным способом выравнивания состава в этом слое остается диффузия. Этот слой получил название **диффузионного слоя**.

В числе прочих факторов на эффективность выравнивания состава расплава влияет скорость его охлаждения. С ее увеличением процесс выравнивания в жидком растворе будет все больше подавляться. При очень высоких скоростях охлаждения диффузионное перераспределение атомов разного сорта в расплаве и на фронте кристаллизации становится невозможным. В этих условиях состав кристаллизующегося твердого раствора окажется равным составу жидкой фазы. Такой процесс назван **бездиффузионной кристаллизацией**. Получение сплавов подобным методом представляет практический интерес.

Отклонения от равновесного состояния еще более резкие, чем в системах с неограниченной растворимостью, достигаются в условиях ускоренного охлаждения в системах с

эвтектическими и перитектическими превращениями.

В системах с эвтектикой сплавы, однофазные при равновесной кристаллизации, могут оказаться двухфазными в случае неравновесной кристаллизации. Следы такой неравновесной кристаллизации при благоприятных условиях могут быть сняты длительным выравнивающим (гомогенизирующим) отжигом (см. рис. 10.15, б).

Другим важным примером отклонения от равновесия является образование в процессе фазовых превращений **метастабильных фаз**, т. е. неравновесных фаз, представляющих собой в одних случаях переходную стадию между исходной фазой и равновесной, в других — фазу, устойчивую при определенных соотношениях давления, температуры и концентраций. Метастабильные фазы образуются только при фазовых переходах I рода, в частности при кристаллизации элементарных веществ и двойных сплавов при значительном переохлаждении расплавов (растворов). Изобарно-изотермный потенциал у метастабильной фазы меньше, чем у исходной, но больше, чем у равновесной фазы. Превращение метастабильной фазы в равновесную требует определенной энергии активации, при отсутствии которой метастабильная фаза может существовать сколь угодно долго.

Образование метастабильных фаз — явление, часто наблюдаемое и широко используемое и при превращениях в твердом состоянии. Сюда относится прежде всего образование пересыщенных твердых растворов, если их распад осуществляется при низких температурах, когда диффузия и соответственно образование равновесных фаз затруднены.

Есть все основания предполагать, что наблюдающееся в сильно легированных полупроводниках несовпадение концентрации электрически активной примеси и ее общей концентрации¹ (**политропия примеси**) является в ряде случаев результатом начальных стадий распада пересыщенного твердого раствора, в процессе которого могут образоваться метастабильные фазы.

Интересно также образование метастабильных фаз при резком охлаждении твердых растворов, которые должны в равновесных условиях охлаждения испытывать эвтектоидное превращение. Иллюстрацией этого служит мартенситное превращение (см. гл. 18) при закалке стали (аустенита). Многие из метастабильных состояний обуславливают в сплавах полезные, а иногда и уникальные свойства. Задача материаловедения — установить природу этих неравновесных состояний и разработать принципиальные режимы, позволяющие получить устойчивые метастабильные состояния. Исходным моментом при решении этих задач является знание диаграмм фазовых равновесий.

Для описания метастабильных фаз используют специальные диаграммы фазовых равновесий метастабильных фаз — так называемые **метастабильные диаграммы**. Вопрос о

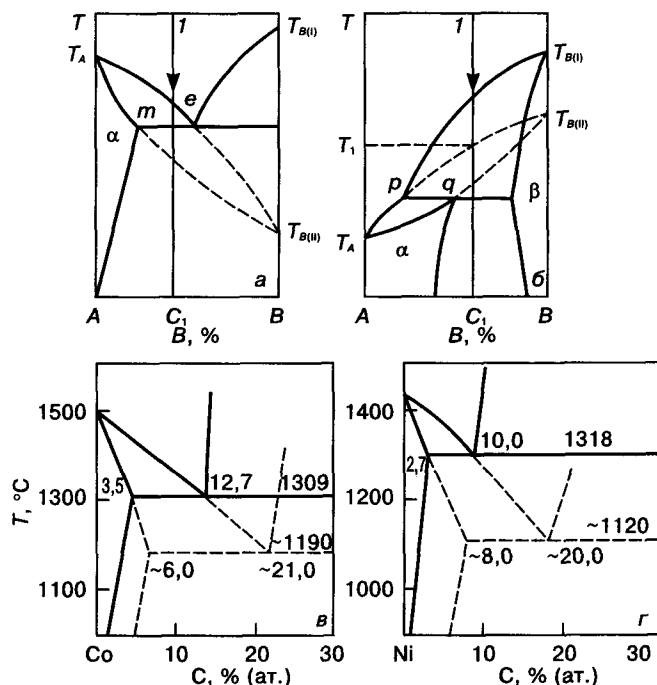


Рис. 10.16. Метастабильные фазовые диаграммы² (сплошные линии — стабильное равновесие, штриховые — метастабильное); а, б — возможные метастабильные равновесия на диаграмме эвтектического и перитектического типа соответственно; в, г — метастабильные диаграммы Co—C и Ni—C соответственно

¹ В условиях, когда примесь полностью ионизована.

² Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. — М.: Металлургия, 1982.

применении правила фаз к метастабильным диаграммам является дискуссионным. На рис. 10.16 приведены диаграммы фазовых равновесий систем Co—C и Ni—C и метастабильные диаграммы этих систем. Величина метастабильности определяется разностью между энергиями метастабильной фазы и смеси стабильных фаз. При очень больших скоростях охлаждения (10^2 — 10^{10} К/с) из переохлажденных расплавов (растворов) ниже определенной температуры можно получить твердые метастабильные фазы не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии (когда в фазе есть ближний порядок и отсутствует дальний порядок). Аморфные состояния можно получить не только при кристаллизации из жидкой фазы, но и при осаждении из газовой (см. гл. 7). Для формирования в аморфном состоянии фаз с ковалентным типом связи требуются меньшие скорости охлаждения, чем для образования фаз с металлической связью.

Знание диаграммы фазовых равновесий необходимо также при выборе составов жидкой фазы и температурных условий кристаллизации. Это особенно важно при получении монокристаллов соединений. Покажем это на примере получения монокристаллов выращиванием их из жидкой фазы по методу Чохральского. Схема метода рассмотрена в гл. 19.

Кристаллизация происходит на монокристаллическом затравочном кристалле, ориентированном в определенном кристаллографическом направлении. Затравочный монокристалл соприкасается с расплавом, переохлажденным на ΔT ниже температуры ликвидуса. Переохлаждение поддерживается в течение всего процесса кристаллизации. По мере кристаллизации новых слоев твердой фазы на затравке кристалл вытягивают из жидкой фазы. Если в процессе вытягивания поддерживаются условия, близкие к равновесным (скорость кристаллизации мала, широко развиты процессы диффузии в твердой и жидкой фазах, $\Delta T \rightarrow 0$), состав кристаллизующейся твердой фазы приблизительно определяется диаграммой фазового равновесия.

Конгруэнтно плавящиеся соединения, например GaTe и Ga_2Te_3 (см. рис. 10.12, з), можно получать из жидкой фазы того же состава, что и состав соединения, а также кристаллизацией из расплава несколько отличающегося состава: например, соединение GaTe — из расплава (раствора), состав которого изменяется от точки X_1 до точки m в интервале между 1120 и 1019 К. Однако при этом следует учитывать, что это соединение обладает определенной областью гомогенности, и выращиваемый кристалл не будет иметь стехиометрического состава, а будет представлять собой твердый раствор на основе этого соединения.

Инконгруэнтно плавящиеся соединения нельзя получать из жидкой фазы того же состава. Так, из рис. 10.12, з видно, что из жидкой фазы, отвечающей составу Ga_2Te_5 , при переохлаждении ниже линии ликвидуса будет кристаллизоваться твердая фаза состава Ga_2Te_3 , а не Ga_2Te_5 . Чтобы при кристаллизации из жидкой фазы выделялось инконгруэнтно плавящееся соединение Ga_2Te_5 , состав жидкой фазы должен лежать в интервале концентраций от X_2 до X_3 , а кристаллизацию следует вести при температуре в интервале между 761 и 709 К. Рассмотренная выше кристаллизация инконгруэнтно плавящегося соединения — **кристаллизация из раствора**. В отличие от этого кристаллизацию из жидкой фазы, отвечающей по составу кристаллизующейся твердой фазе, называют **кристаллизацией из расплава**. Вообще, понятия «расплав» и «жидкий раствор» требуют уточнения. Под **расплавом** следует понимать жидкую фазу, состав которой по основному (основным) компоненту (компонентам) отвечает составу элементарного вещества или соединения в пределах точности их определения и содержание фоновых примесей и легирующих добавок в котором не превышает 1—2 % (ат.). В свою очередь, **жидкий раствор** — жидкая фаза, состав которой по основным компонентам не совпадает с составом твердой фазы, а содержание фоновых примесей и легирующих добавок превышает 1—2 % (ат.).

Глава 11

Т-Х-ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Основные представления, используемые при построении диаграмм фазовых равновесий тройных систем

Каждый сплав конденсированной ($P = \text{const}$) системы, образованный тремя компонентами (тройной системы), имеет три независимые переменные: температуру и концентрации двух компонентов. Для геометрического изображения фазовых равновесий в такой системе строят трехмерную диаграмму, в которой для определения концентраций используют равносторонний (**концентрационный**) **треугольник**. Концентрационный треугольник располагают в основании диаграммы, а по вертикальной оси откладывают температуру. Внешне диаграмма тройной системы похожа на прямоугольную трехгранную призму.

Вершины концентрационного треугольника (рис. 11.1) соответствуют чистым компонентам A , B , C (отвечают составам чистых компонентов); точки на сторонах треугольника — составам двухкомпонентных сплавов; точки внутри концентрационного треугольника — составам трехкомпонентных сплавов.

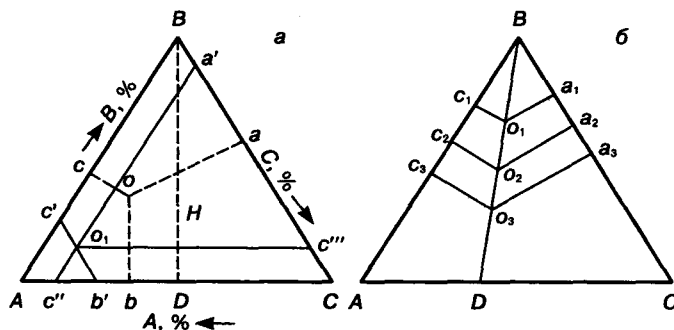


Рис. 11.1. Определение состава тройного сплава с помощью концентрационного треугольника, осуществляемое в соответствии с различными правилами: а — метод «перпендикуляров» (пунктирные линии) и «трех отрезков» (сплошные линии); б — правило об одинаковом соотношении компонентов в тройных сплавах, лежащих на луче, например BD

Три вертикальные плоскости трехгранной призмы — это соответственно три двойные диаграммы систем $A-B$, $B-C$ и $C-A$, составляющих тройную диаграмму $A-B-C$.

Для количественных расчетов состава сплава, фаз и их соотношений используют два свойства равностороннего треугольника:

1) сумма трех перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, равна высоте треугольника (см. рис. 11.1): $oa + ob + oc = BD = H$;

2) сумма трех отрезков, отсекаемых на сторонах равностороннего треугольника прямыми, проходящими через любую точку внутри треугольника параллельно его сторонам, равна стороне треугольника:

$$Ac'' + Bc' + Cc''' = AB = BC = CA.$$

Учитывая эти правила, можно использовать два способа количественных расчетов состава сплава.

1. Если принять за 100 % (по массе или атомных) длину H , то относительная длина каждого из трех перпендикуляров oa , ob и oc характеризует процентное содержание в сплаве одного из трех компонентов; относительная длина перпендикуляра определяет содержание того компонента, который «размещен» в вершине концентрационного треугольника, в сторону которой направлен перпендикуляр.

2. Если принять за 100 % длину одной из сторон треугольника (AB , AC или BC), то относительная длина каждого из трех отрезков o_1c' , o_1a' или o_1b' , проходящих через фигуративную точку сплава параллельно сторонам треугольника, будет соответствовать процентному содержанию компонентов C , A или B .

Чаще пользуются вторым способом, на основе которого сформулирован метод «трех отрезков». Из точки, лежащей внутри концентрационного треугольника и характеризую-

щей трехкомпонентный сплав (например, точка o_1 на рис. 11.1, а), проводят на основание треугольника две прямые, параллельные его сторонам (например, линии o_1c'' и o_1b' на рис. 11.1, а). Три отрезка, отсекаемые этими прямыми на основании треугольника, и характеризуют состав сплава. Отрезок, примыкающий к вершине треугольника, определяет состав по компоненту, 100%-ный состав которого лежит на основании, но в противоположной вершине: в частности, отрезок Ac'' характеризует процентный состав компонента С, а отрезок Cb' — компонента А (см. рис. 11.1, а). Отрезок, лежащий между ними, соответствует процентному составу третьего компонента в сплаве, 100%-ный состав которого лежит в вершине треугольника, противоположной основанию: например, отрезок $c''b'$ характеризует процентный состав компонента В (см. рис. 11.1, а). С помощью этого способа по двум концентрациям обычно находят в концентрационном треугольнике фигуративную точку трехкомпонентного сплава. Для этого нужно отложить на стороне треугольника содержание двух компонентов и провести через эти точки прямые, параллельные соответствующим сторонам треугольника. Пересечение этих прямых и даст искомую фигуративную точку (см. рис. 11.1, а).

Расположение некоторых сплавов в концентрационном треугольнике подчиняется определенным закономерностям, важнейшими из которых являются следующие:

1. Все сплавы, фигуративные точки которых расположены на прямой, параллельной одной из сторон треугольника, содержат одинаковые концентрации того компонента, которому соответствует вершина, противолежащая данной стороне.

2. Сплавы, фигуративные точки которых лежат на прямой, проходящей через одну из вершин треугольника, содержат в одинаковом количественном соотношении компоненты, соответствующие двум другим вершинам. Из рис. 11.1, б видно, что отношения $o_1c_1/o_1a_1 = o_2c_2/o_2a_2 = o_3c_3/o_3a_3$ характеризуют отношения концентраций компонентов С и А в сплавах, составы которых лежат на прямой BD в точках o_1 , o_2 и o_3 .

Правило фаз для описания фазовых равновесий в тройных конденсированных системах записывается следующим образом:

$$C = 3 - \Phi + 1 = 4 - \Phi. \quad (11.1)$$

В тройной конденсированной системе, исходя из уравнения (11.1), могут быть реализованы одно-, двух-, трех- и четырехфазные равновесия. В соответствии с принципами геометрической термодинамики (см. гл. 8, 9), в том числе с принципом соответствия, геометрическими элементами, с помощью которых описывают эти равновесия, являются:

- точки (четырефазное равновесие, $C = 0$, равновесие невариантно);
- линии (трехфазное равновесие, $C = 1$, равновесие моновариантно);
- поверхности (двухфазное равновесие, $C = 2$, равновесие дивариантно);
- трехмерный объем (однофазное равновесие, $C = 3$, равновесие тривариантно).

Согласно правилу фаз, в тройных системах число степеней свободы при реализации тех же равновесий, что и в двойных системах, увеличивается на единицу. Так, число степеней свободы в трехфазных равновесиях в двойных конденсированных ($P = \text{const}$) системах соответствует нулю (невариантные равновесия), а в тройных конденсированных системах — единице (моновариантные равновесия). Таким образом, в согласии с принципом соответствия в тройных системах мерность геометрических образов, отображающих фазовые равновесия, увеличивается по сравнению с двойными на единицу. Точки, характеризующие составы фаз, участвующих в невариантных равновесиях (эвтектических, эвтектоидных, перитектических, перитектоидных и т. п.) в двойных системах, переходят в тройных системах в линии, на которых лежат составы, участвующие в моновариантных равновесиях. Линии ликвидуса, солидуса и растворимости в двойных диаграммах переходят в поверхности ликвидуса, солидуса и растворимости в тройных. При этом двойная диаграмма может рассматриваться как предельный случай тройной, когда концентрация одного из компонентов равняется нулю.

Существуют правила для определения относительных количеств равновесных фаз в трехкомпонентных сплавах. В соответствии с правилом фаз равновесные трехкомпонентные сплавы могут быть одно-, двух-, трех- и четырехфазными. Для определения относительного количества фаз в многофазных ($\Phi \geq 2$) сплавах используют построение конод. Под **конодой**, как и в случае двухкомпонентных диаграмм, понимается отрезок прямой, соединяющий составы двух фаз, находящихся в равновесии при выбранной температуре.

Таким образом, в трехкомпонентных сплавах при $T = \text{const}$ двухфазные равновесия описывают с помощью отрезка прямой (коноды), трехфазные — с помощью конодного треугольника, четырехфазные — с помощью конодного многогранника. В двухфазных тройных сплавах относительное количество фаз оценивается с помощью правила рычага. На рис. 11.2, а составы фаз (x и y) трехкомпонентного сплава M соединены конодой xy , проходящей через фигуративную точку M , отвечающую за состав сплава. Относительное количество фазы x равно отношению отрезков My/xy , а фазы y — Mx/xy .

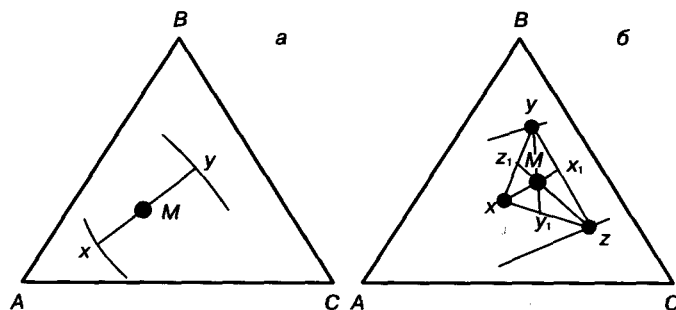


Рис. 11.2. Определение относительного количества фаз в трехкомпонентной системе: а — двухфазное равновесие; б — трехфазное равновесие

В трехфазных тройных сплавах относительное количество фаз определяется с помощью правила центра тяжести конодного треугольника, когда фигуративная точка сплава принимается за центр тяжести масс его фаз, при этом массы фаз «подвешены» к вершинам конодного треугольника. При применении этого правила проводят следующие построения. Составы фаз x , y , z , находящихся

в равновесии, соединяют конодами xy , yz и zx , получая конодный треугольник xyz (рис. 11.2, б). Фигуративная точка тройного сплава M лежит внутри конодного треугольника xyz . Через вершины конодного треугольника и фигуративную точку сплава M проводят прямые xx_1 , yy_1 и zz_1 до пересечения со сторонами треугольника (см. рис. 11.2, б). Относительное количество фаз в трехкомпонентном сплаве при выбранной температуре равно отношению отрезков Mx_1/xx_1 , My_1/yy_1 и Mz_1/zz_1 . В общем случае центр тяжести конодного треугольника не совпадает с центром тяжести геометрического треугольника (точкой пересечения медиан). Случай, когда центры тяжести конодного и геометрического треугольников совпадают, возможен, если массы фаз в трехкомпонентном сплаве равны, и, следовательно, можно записать $Mx_1/xx_1 = My_1/yy_1 = Mz_1/zz_1$.

Правило рычага и правило отрезков применимы и к определению положений фигуративных точек тройных сплавов. Так, если сплав x приготовлен из двух сплавов, фигуративные точки которых a и b , а массы сплавов равны m и n соответственно, то фигуративная точка сплава x (x_2) лежит на прямой ab , причем положение ее определяется из соотношения $ab \cdot n / (m + n)$, при отсчете расстояния от точки a .

Если сплав y приготовлен из трех сплавов a , b и c , массы которых равны m , n и q соответственно, то его фигуративная точка (y_2) находится внутри «прямолинейного» треугольника abc , в вершинах которого лежат фигуративные точки исходных сплавов.

В двойных системах составы фаз, в частности твердой и жидкой, при кристаллизации изменяются с температурой по кривым ликвидуса и солидуса. Составы фаз, находящихся в равновесии, при каждой данной температуре лежат на соответствующих конодах, причем коноды всегда находятся в той же вертикальной плоскости, что и вся двойная диаграмма.

В тройной системе составы равновесных фаз в условиях двухфазного равновесия изменяются с температурой по поверхностям ликвидуса и солидуса. При этом коноды для

равновесных фаз одного и того же трехкомпонентного сплава, но для разных температур, как правило, уже не лежат в одной вертикальной плоскости. Это очень важная особенность тройных диаграмм фазовых равновесий. В тех случаях, когда практическое использование объемной тройной диаграммы бывает затруднено, пользуются сечениями тройных диаграмм горизонтальными и вертикальными плоскостями, которые называют **изотермическими** и **политермическими разрезами** соответственно.

§ 2. Тройная диаграмма фазовых равновесий системы с неограниченной растворимостью компонентов

Условия, которым должны удовлетворять исходные компоненты для того, чтобы в тройной системе могла реализоваться неограниченная растворимость, аналогичны условиям для двойных систем: однотипность химических связей, изоморфность кристаллических решеток, близость размеров атомных радиусов, небольшое различие в электроотрицательности компонентов.

Неограниченная растворимость встречается в системах, образованных: а) чистыми металлами, например Nb—Mo—W с решеткой ОЦК, Au—Ni—Pd с решеткой ГЦК; б) полупроводниковыми соединениями типа $A^{III}B^{VI}$

и $A^{II}B^{VI}$, в том числе InSb—GaSb—AlSb, GaAs—InAs—InP, или типа $A_2^VB_3^{VI}$ (халькогениды), в частности Bi_2Te_3 — Bi_2Se_3 — Sb_2Te_3 ; в) ионными соединениями типа NaCl.

На рис. 11.3, а схематически показана тройная диаграмма с неограниченной растворимостью. Каждая такая диаграмма складывается из трех двойных диаграмм с неограниченной растворимостью компонентов. $A'I''B'I'C'I'A'$ — **поверхность ликвидуса**, которая представляет собой геометрическое место фигуративных точек жидких растворов предельной концентрации; $A'S'''B'S'C'S''A'$ — **поверхность солидуса** — геометрическое место фигуративных точек твердых растворов предельной концентрации.

В качестве примера рассмотрим кристаллизацию сплава I (см. рис. 11.3), которая начинается при температуре T_n в точке S_n и заканчивается при температуре T_k в точке S_k на поверхности солидуса. Состав жидкой фазы меняется в ходе кристаллизации по кривой $L_n—L_{np}—L_k$ на поверхности ликвидуса, а состав твердого раствора — по кривой $S_n—S_{np}—S_k$ на поверхности солидуса. Точки L_{np} и S_{np} соответствуют составам жидкого и твердого растворов при некоторой промежуточной температуре.

Следует заметить, что кривые $L_n—L_{np}—L_k$ и $S_n—S_{np}—S_k$ (каждая в отдельности и тем более вместе) не лежат в одной вертикальной плоскости. Это видно и по их проекциям $L'_n—L'_{np}—L'_k$ и $S'_n—S'_{np}—S'_k$ на плоскость концентрационного треугольника на рис. 11.3.

Конода, соединяющая фигуративные точки жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при каждой данной температуре, сохраняя в ходе кристаллизации горизонтальное положение, вращается с понижением температуры от T_n до T_k вокруг вертикальной оси I—I'; при этом одним концом она скользит по поверхности ликвидуса по кривой $L_n—L_{np}—L_k$, а другим — по поверхности солидуса по кривой $S_n—S_{np}—S_k$.

Проекции положений конод при T_n , T_{np} , T_k изображаются проекциями $L'_n—S'_n$, $L'_{np}—S'_{np}$, $L'_k—S'_k$ соответственно. Видно, что в разные моменты кристаллизации коноды лежат в разных вертикальных плоскостях.

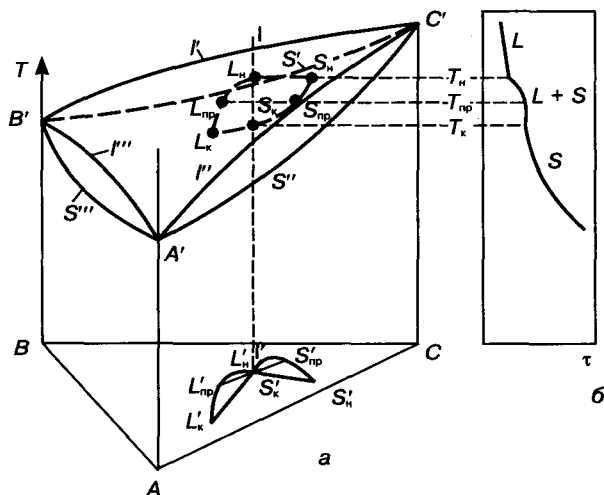


Рис. 11.3. Диаграмма фазового равновесия тройной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях (а) и кривая охлаждения одного из сплавов — сплава I (б)

На рис. 11.3, б представлена кривая охлаждения для сплава I. В интервале температур $T_n - T_k$ ($P = \text{const}$) число степеней свободы для данной системы $C = K - \Phi + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$. Это означает, что в двухфазной области тройной системы, расположенной между поверхностями ликвидуса и солидуса, можно независимо менять два параметра системы, например составы обеих фаз при постоянной температуре или температуру и состав одной из фаз (твердого или жидкого раствора), причем характер фазового равновесия не изменится. В этом случае для трехкомпонентного сплава M при определении состава фаз, находящихся в равновесии, нужно знать помимо состава сплава еще два параметра системы: температуру и состав одной из фаз.

Изотермические разрезы. На рис. 11.4, а показаны тройная диаграмма с неограниченной растворимостью и следы пересечения ее изотермической плоскостью $A'B'C'$. Линии ab и cd — это следы пересечения плоскостью разреза поверхностей ликвидуса и солидуса; они являются **изотермами** ликвидуса и солидуса соответственно и характеризуют составы фаз, находящихся в равновесии при температуре разреза. Если нанести на концентрационный треугольник проекции линий ликвидуса и солидуса для ряда температур, то можно получить сведения о «температурном» строении поверхностей ликвидуса и солидуса.

Эти линии одновременно являются геометрическим местом точек фаз «предельной концентрации» при температуре разреза: линия ab — жидкого раствора, линия cd — твердого. Все однофазные сплавы, составы которых расположены левее линии ab , находятся при температуре разреза в жидком состоянии, а правее cd — в твердом.

Каждой точке изотермы ликвидуса ab соответствует равновесная ей точка на изотерме солидуса cd . Между этими двумя линиями заключены составы двухфазных сплавов.

Зная фигуративные точки сплава, например k' (см. рис. 11.4, а), и одной фазы, например n' для жидкой фазы, определяем равновесный состав твердой фазы на пересечении m' линии солидуса с продолжением линии, проходящей через две указанные точки. Количественное соотношение фаз находят по правилу рычага: $Q_{\text{ж}}/Q_{\text{тв}} = k'm'/k'n'$.

Таким образом, изотермические разрезы характеризуют фазовые равновесия при температуре разреза.

Политермические разрезы. На рис. 11.4, б представлены следы сечения тройной диаграммы двумя вертикальными плоскостями, а на рис. 11.4, в и г — соответствующие разрезы.

Вертикальные разрезы дают полезную информацию: с их помощью можно определить критические точки сплавов, соответствующих разрезу, т. е. температуры начала и конца фазовых превращений (точки g и h для сплава I—I' на рис. 11.4, г).

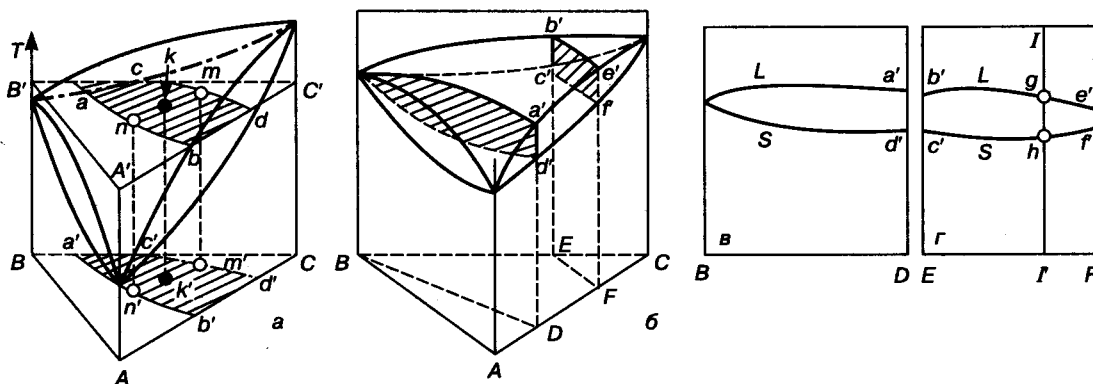


Рис. 11.4. Сечения тройной диаграммы с неограниченной растворимостью: а — изотермическое сечение; б, в, г — политермические сечения

§ 3. Тройная диаграмма фазовых равновесий системы с моновариантным (трехфазным) эвтектическим превращением

Тройная диаграмма, в которой реализуется моновариантное трехфазное эвтектическое превращение, образована двойными диаграммами: одна с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге в твердом и жидком состояниях и две с эвтектическим разрывом растворимости.

На рис. 11.5 показана проекция на концентрационный треугольник поверхности ликвидуса тройной диаграммы. К такого типа тройным диаграммам относятся, например, диаграммы систем Ge—Si—Sb, Ge—Si—Sn, Ge—Si—Ga, Ge—Si—Al, Ge—Si—In. Тройная диаграмма построена из следующих поверхностей (см. рис. 11.5):

1) двух поверхностей ликвидуса: ABe_2e_1A и Se_2e_1C , выше этих поверхностей все сплавы находятся в жидком состоянии;

2) двух поверхностей солидуса: ABa_2a_1A и Cb_2b_1C , на поверхностях ликвидуса и солидуса лежат составы жидких и твердых растворов, находящихся в равновесии (при выбранной температуре);

3) двух поверхностей растворимости: $a_1a_{01}a_{02}a_2a_1$ и $b_1b_{01}b_{02}b_2b_1$, на поверхностях растворимости лежат составы твердых растворов, находящихся в равновесии (при выбранной температуре).

Проекции поверхностей солидуса и растворимости на плоскость концентрационного треугольника также приведены на рис. 11.5. Поверхности ликвидуса граничат по кривой e_1e_2 , а поверхности растворимости и солидуса — по кривым a_1a_2 и b_1b_2 . На этих линиях лежат составы фаз,

участвующих в эвтектическом превращении $\mathcal{J}_{e_1e_2} \rightleftharpoons \alpha_{a_1a_2} + \beta_{b_1b_2}$.

Рассмотрим фазовые равновесия, которые реализуются в двойных и тройной системах (табл. 11.1).

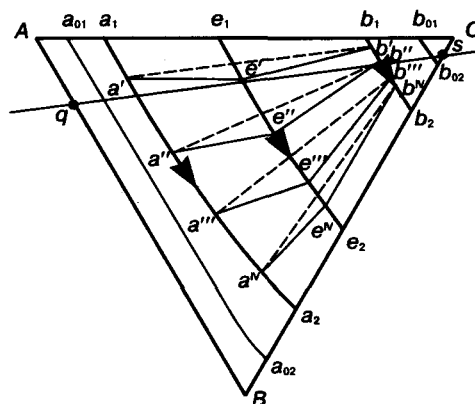


Рис. 11.5. Проекция диаграммы фазовых равновесий тройной системы, образованной двойной диаграммой с неограниченной растворимостью компонентов (A—B) и двумя двойными диаграммами с эвтектическими разрывами растворимости (B—C и A—C), на концентрационный треугольник

Таблица 11.1. Фазовые равновесия в тройной системе с моновариантным эвтектическим превращением и в двойных системах, образующих ее

Число компонентов	Фазовые равновесия	Число фаз	Число степеней свободы	Геометрический элемент, описывающий фазовое равновесие
Двойная система A—B				
2	Ж	1	2	Поверхность
2	$\mathcal{J} \rightleftharpoons \alpha$	2	2	Линии (ликвидуса и солидуса)
2	α	1	2	Поверхность
Двойная система B—C (аналогичные равновесия реализуются также в системе A—C)				
2	Ж	1	2	Поверхность
2	$\mathcal{J} \rightleftharpoons \alpha$ ($\mathcal{J} \rightleftharpoons \beta$)	2	1	Линии (ликвидуса и солидуса)
2	$\mathcal{J}_{e_1} \rightleftharpoons \alpha_{a_1} + \beta_{b_1}$	3	0	Точки (эвтектические)
2	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	2	1	Линии (растворимости)
2	α (или β)	1	2	Поверхность
Тройная система A—B—C				
3	Ж	1	3	Объем
3	$\mathcal{J} \rightleftharpoons \alpha$ ($\mathcal{J} \rightleftharpoons \beta$)	2	2	Поверхности (ликвидуса и солидуса)
3	$\mathcal{J}_{e_1e_2} \rightleftharpoons \alpha_{a_1a_2} + \beta_{b_1b_2}$	3	1	Линии
3	$\alpha \rightleftharpoons \beta$	2	2	Поверхности (растворимости)
3	α (или β)	1	3	Объем

Из равновесий, приведенных в этой таблице, видно, что в тройной системе получают развитие те же фазовые равновесия, которые реализуются в двойных системах. Однако при этом, следуя правилу фаз и принципу соответствия, мерность геометрических элементов, описывающих фазовые равновесия в тройной системе, увеличивается на единицу по сравнению с мерностью геометрических элементов, характеризующих соответствующие фазовые равновесия в двойных системах. Это приводит к тому, что в тройной системе появляется область, располагающаяся между температурами T_{e_1} и T_{e_2} и ограниченная моновариантными кривыми (см. рис. 11.5; кривые e_1e_2 , a_1a_2 , b_1b_2), в которой лежат составы сплавов, претерпевающих эвтектическое превращение. Это трехмерная область (не путать с трехмерным фазовым объемом, каждая точка которого определяет состав равновесной фазы!), составы фаз сплавов которой располагаются на моновариантных кривых. При постоянных температурах составы равновесных фаз могут быть соединены с помощью конод. Последние в изотермическом сечении тройной диаграммы образуют конодный треугольник (например, на рис. 11.5 при T_e — конодный треугольник $a'e'b'$, а при T_{e_2} — $a''e''b''$). При предельных температурах существования этой области (T_{e_1} и T_{e_2}) конодный треугольник вырождается в эвтектическую горизонталь двойной диаграммы ($a_1e_1b_1$ и $a_2e_2b_2$). Таким образом, эта трехмерная область ограничена поверхностями, построенными из конод. Эти поверхности получили название **линейчатых**. Рассмотрим несколько характерных сечений тройной диаграммы. Температуры, при которых строится сечение, указаны на рис. 11.6.

Изотермическое сечение. На изотермическом сечении (см. рис. 11.6) при T ($T_{e_1} > T > T_{e_2}$) с помощью конодного треугольника $a'''c'''e'''$ выделена область, где лежат составы сплавов, претерпевающих эвтектическое превращение при T . Составы равновесных фаз лежат в вершинах конодного треугольника. Помимо этой области, изотермическое сечение

пересекают однофазные (α , β , $\mathcal{J}$) и двухфазные области ($\alpha \rightleftharpoons \beta$, $\mathcal{J} \rightleftharpoons \beta$, $\mathcal{J} \rightleftharpoons \alpha$). Следы от пересечения соответствующих фазовых поверхностей изотермической плоскостью и формируют сечение. На рис. 11.6, а видно, что в точках, принадлежащих моновариантным кривым (e_2e_1 , a_2a_1 и b_2b_1), сходятся четыре линии — две коноды (следы пересечения линейчатых поверхностей) и два следа от пересечения фазовых поверхностей. Необходимо подчеркнуть, что это является правилом, которое всегда соблюдается при построении изотермических и политермических разрезов: в точках, принадлежащих моновариантным кривым, на разрезах сходятся четыре линии.

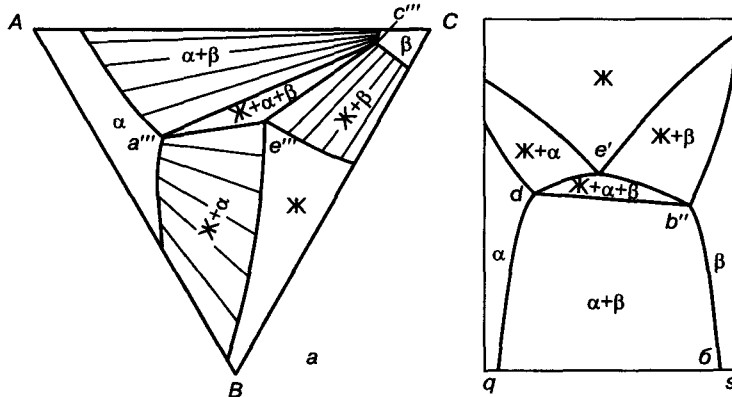


Рис. 11.6. Характерные сечения диаграмм фазовых равновесий тройной системы, в которой реализуется трехфазное эвтектическое превращение: а — изотермический разрез при температуре T ($T_{e_1} > T > T_{e_2}$); б — политермический разрез сечения qs , представленного на рис. 11.5

На рис. 11.6, а в двухфазных областях проведены коноды, соединяющие составы фаз, находящихся в равновесии.

Из построения изотермических сечений рассматриваемой тройной диаграммы следует еще одна закономерность: на изотермических сечениях трехфазные области всегда ограничены конодами — прямыми линиями.

Политермическое сечение. Рассмотрим характерный политермический разрез тройной диаграммы. При построении политермических сечений (разрезов) целесообразно придерживаться некоторой последовательности.

1. На концентрационный треугольник нанести след плоскости разреза (см. рис. 11.5, qs).

2. Отмечают точки пересечения плоскости разреза с моновариантными линиями и другими линиями тройной диаграммы.

3. Отмечают на развертке точки пересечения плоскости разреза с линиями двойных диаграмм, слагающих тройную.

4. Строят координатные оси политермического разреза состав—температура (см. рис. 11.6, б) и на них в масштабе откладывают характерные точки разреза.

5. Наносят на разрез кривые, представляющие собой следы пересечения плоскостью разреза фазовых и линейчатых поверхностей диаграммы (см. рис. 11.6, б).

6. Указывают фазовый состав всех областей.

Из рис. 11.6, б видно, что и при построении политермических разрезов соблюдается правило о четырех линиях, сходящихся в точках, принадлежащих моновариантным кривым (две из них — следы пересечения линейчатых поверхностей, а еще две — следы пересечения фазовых поверхностей). Совместное рассмотрение политермических и изотермических разрезов дает объемное представление о строении тройной диаграммы фазовых равновесий.

Тройные диаграммы рассмотренного типа возникают тогда, когда два компонента характеризуются однотипностью химических связей, близостью размеров атомных радиусов, изоморфностью кристаллических решеток и между собой образуют двойную систему с

неограниченной растворимостью. Третий же компонент по всем указанным параметрам отличается от двух других и образует с каждым из них систему эвтектического типа.

§ 4. Тройная диаграмма фазовых равновесий системы, в которой реализуется неинвариантное (четырёхфазное) эвтектическое превращение

На рис. 11.7, а схематически показаны три двойные фазовые диаграммы компонентов А, В, С, образующих диаграмму с тройной эвтектикой. Подобные фазовые диаграммы характерны для систем Sn—Cd—Pb, Sn—Cd—Zn, Sn—Cd—Ta, квазитройных систем In—InSb—Ge и InSb—Ge—Sb.

Тройная система построена из следующих групп поверхностей (рис. 11.7, б, в):

1) трех поверхностей ликвидуса: $e_1Be_2Ee_1$, $e_2Ce_3Ee_2$, $e_1Ae_3Ee_1$ (выше этих поверхностей все сплавы находятся в жидком состоянии, ниже — в двухфазном состоянии и содержат кроме жидкого расплава (раствора) один твердый раствор);

2) трех поверхностей солидуса: $b_1Bb_2bb_1$, $c_2Cc_3cc_2$, $a_1Aa_2aa_1$ (ниже этих поверхностей все сплавы находятся в твердом состоянии (твердые растворы), а выше — в двухфазном состоянии: содержат твердый и жидкий растворы);

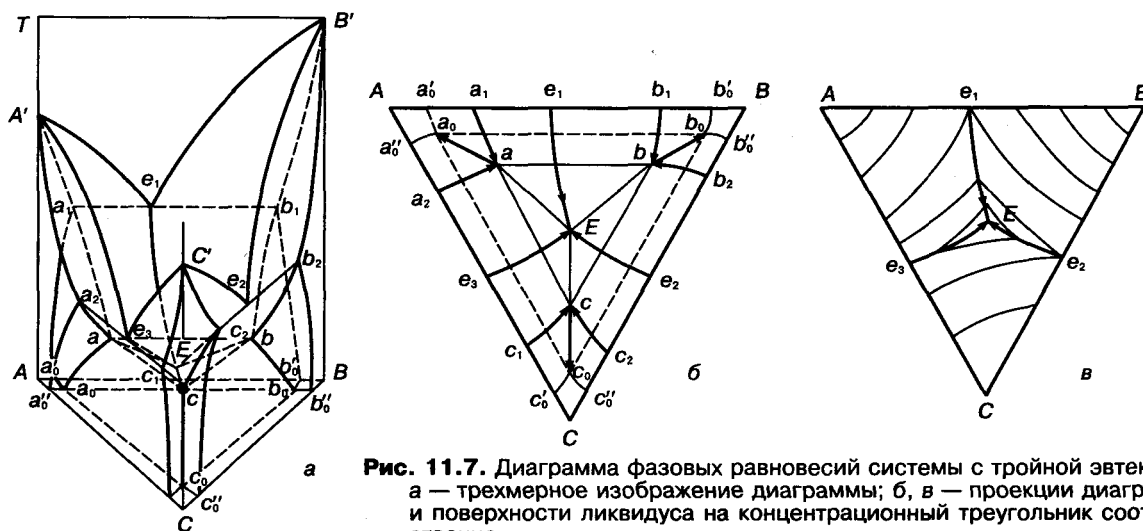


Рис. 11.7. Диаграмма фазовых равновесий системы с тройной эвтектикой: а — трехмерное изображение диаграммы; б, в — проекции диаграммы и поверхности ликвидуса на концентрационный треугольник соответственно

3) трех поверхностей растворимости: $b_2b_0b_0b_1bb_2$, $c_2c_0c_0c_1cc_2$, $a_2a_0a_0a_1aa_2$ (эти поверхности отделены от поверхностей солидуса моновариантными эвтектическими линиями b_1b и a_1a , b_2b и c_2c , a_2a и c_1c , ниже таких поверхностей все сплавы находятся в твердом состоянии — твердые растворы).

Кроме того, в системе могут быть выделены следующие поверхности:

а) двенадцать линейчатых поверхностей начала кристаллизации двойных эвтектик, например $a_1e_1b_1bEaa_1$, показанная на рис. 11.8, а. Линейчатые поверхности построены из коноид. Три линейчатые поверхности связаны с равновесием $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$, рис. 11.8, б;

б) поверхность тройной эвтектики abc (рис. 11.9): при температуре поверхности тройной эвтектики протекает неинвариантное эвтектическое превращение $Ж_E \rightleftharpoons \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$.

Рассмотрим подробнее эти поверхности.

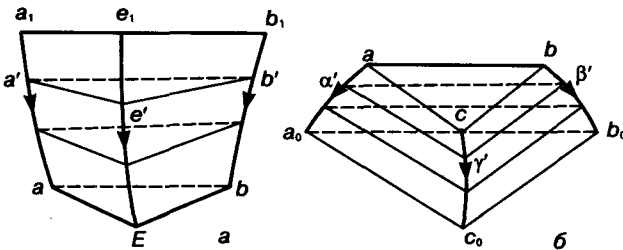


Рис. 11.8. Линейчатые поверхности, ограничивающие объем, связанный с трехфазным превращением $Ж_{e_1E} \rightleftharpoons \alpha_{a_1a} + \beta_{b_1b}$ (а) или $\alpha_{aa_0} \rightleftharpoons \beta_{bb_0} \rightleftharpoons \gamma_{cc_0}$ (б)

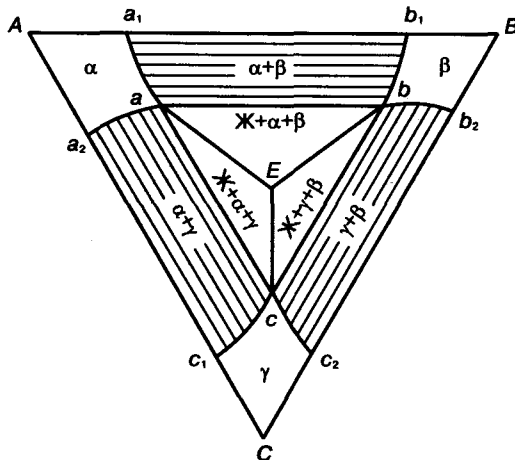


Рис. 11.9. Изотермическая поверхность тройной эвтектики ($T = T_E$)

Поверхности ликвидуса. Каждая точка такой поверхности указывает температуру начала кристаллизации $T_{н.кр}$ сплава и его состав, совпадающий в момент начала кристаллизации с составом жидкой фазы, которая находится в равновесии с выпадающей твердой фазой (рис. 11.10, а и б). По мере увеличения количества выпавшего твердого компонента состав жидкой фазы для каждой данной температуры ниже $T_{н.кр}$ расположен на поверхности ликвидуса. При кристаллизации твердых растворов, в которых растворимость двух компонентов ничтожно мала и можно полагать, что состав твердой фазы отвечает чистому компоненту В, положение этих точек можно найти на концентрационном треугольнике следующим образом. Проекция точек на концентрационном треугольнике лежат на продолжении прямой линии, соединяющей вершину треугольника, соответствующую кристаллизующемуся компоненту В, и фигуративную точку сплава и пересекающей «моновариантную» кривую e_2E . При выпадении из расплава одного компонента отношение концентраций двух других компонентов в расплаве остается неизменным. Но это грубое при-

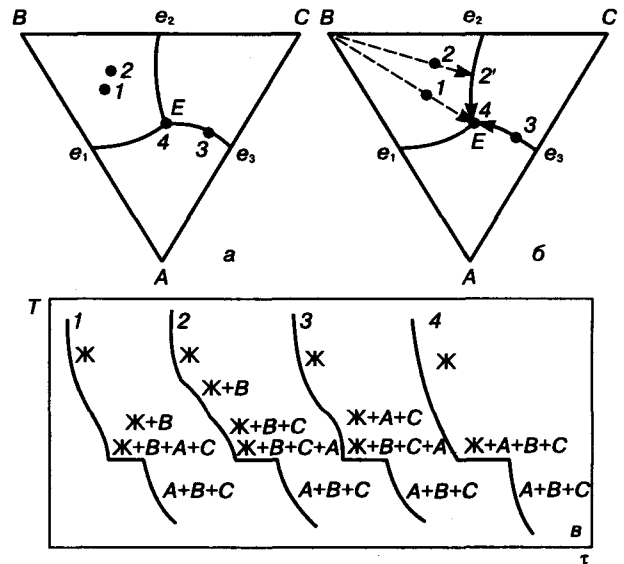


Рис. 11.10. Кристаллизация сплавов условной системы с тройной эвтектикой без растворимости компонентов в твердом состоянии: а — фигуративные точки сплавов (1 и 2, 3 и 4); б — линии изменения состава жидкой фазы при кристаллизации сплавов 1 и 2 (1—Е и 2—2—Е); в — кривые охлаждения четырех сплавов (1—4)

ближение, допустимое лишь в том случае, когда неважно точное значение составов твердых и жидких фаз.

Каждые две поверхности ликвидуса пересекаются по «моновариантным» пространственным кривым e_1E , e_2E , e_3E — **линиям двойных эвтектик**. Точки на этих линиях показывают состав жидкой фазы, находящейся в равновесии при каждой данной температуре с двумя твердыми фазами (см. рис. 11.7, б): на линии e_1E — с кристаллами α и β , на e_2E — с кристаллами β и γ , на e_3E — с кристаллами α - и γ -твердых растворов.

Составы кристаллов α , β и γ лежат на моновариантных кривых a_1a , a_2a , b_1b , b_2b , c_1c и c_2c , представляющих собой линии пересечений поверхностей солидуса и растворимости. Каждая пара этих линий пересекается в точках a , b и c , принадлежащих эвтектическому треугольнику (см. рис. 11.9).

Три линии двойных эвтектик пересекаются в точке E — **точке тройной эвтектики**. Соответственно на концентрационном треугольнике проекции линий двойных эвтектик пересекаются в точке E . Эта точка показывает состав жидкой фазы, находящейся в равновесии при кристаллизации тройной эвтектики с кристаллами трех твердых фаз — твердых растворов α , β и γ , составы которых характеризуют точки a , b и c (см. рис. 11.9).

Поверхности начала кристаллизации двойных эвтектик. На рис. 11.8 показаны такие поверхности, связанные с выделением двойной эвтектики $\alpha + \beta$. Особенностью этих линейчатых поверхностей является то, что любая горизонтальная плоскость, т. е. любое изотермическое сечение диаграммы, пересекает поверхности двойных эвтектик по прямым линиям (конодам), соединяющим фигуративные точки фаз (одной жидкой и двух твердых), находящихся в равновесии при данной температуре. Так, на рис. 11.8 разрез при температуре T' пересекает поверхность двойных эвтектик по трем конодам: $b'e'$, $e'a'$, $a'b'$.

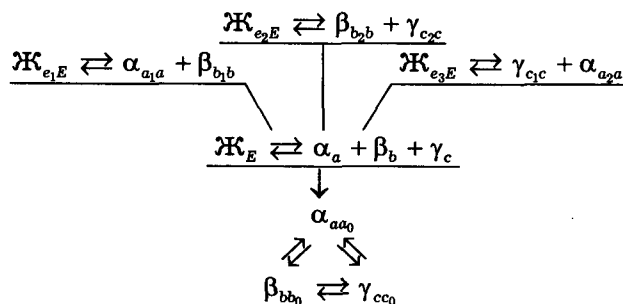
Поверхности начала кристаллизации двойных эвтектик можно получить перемещением конода от температуры эвтектики в двойной системе до температуры тройной эвтектики. При этом коноды скользят концами по «моно-

вариантным линиям», на которых расположены точки, отвечающие составам фаз, участвующих в трехфазном эвтектическом превращении. На концентрационном треугольнике при $T = T_E$ (см. рис. 11.9) проекции линейчатых поверхностей изображаются тремя треугольниками: aEb , bEc , aEc .

Поверхность конца кристаллизации тройных сплавов — поверхность «тройной эвтектики». Из жидкости, сохранившейся в процессе кристаллизации при температуре тройной эвтектики T_E , одновременно выпадают кристаллы трех твердых фаз (α , β и γ) фиксированного состава, которые образуют кристаллы тройной эвтектической смеси (тройной эвтектики). Составы четырех фаз, находящихся в равновесии при температуре T_E , характеризуются точками E , a , b и c (см. рис. 11.9). Плоскость, проводимая через эти четыре точки, — **поверхность тройной эвтектики**. Аналогично тому, как в двойной фазовой диаграмме эвтектическая линия отличается от линии солидуса, в тройной фазовой диаграмме линейчатые поверхности, а также поверхность тройной эвтектики отличаются от поверхностей солидуса. Это выражается в следующем: на этих поверхностях (в противоположность поверхности солидуса) практически не лежат фигуративные точки, отвечающие составам фаз, находящихся в трех- или четырехфазном равновесии; исключение составляют «моновариантные» линии двойных эвтектик, принадлежащие линейчатым поверхностям, и четыре точки a , b , c , E (см. рис. 11.9), лежащие на поверхности тройной эвтектики и соответствующие составам фаз, участвующих в нонвариантном четырехфазном эвтектическом превращении. Общим у линейчатых поверхностей и поверхности тройной эвтектики с поверхностями солидуса (впрочем, как и с другими сопряженными поверхностями тройной системы) является то, что они разделяют фазовые области.

Подчеркнем, что поверхность тройной эвтектики является плоской, т. е. расположенной при температуре нонвариантного четырехфазного эвтектического превращения: $C = K - \Phi + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$; $T_E = \text{const}$.

Четырехфазному эвтектическому превращению в процессе кристаллизации предшествуют три трехфазных эвтектических превращения и одно трехфазное равновесие следует за ним:



Поэтому на поверхность тройной эвтектики «опираются» трехмерные области, в которых лежат составы сплавов, претерпевающих трехфазное эвтектическое превращение, а трехмерная область, в которой расположены составы сплавов, участвующих в трехфазном превращении ($\alpha_{aa_0} \rightleftharpoons \beta_{bb_0} \rightleftharpoons \gamma_{cc_0}$), «начинается» от поверхности тройной эвтектики (см. рис. 11.8, б).

Изменение фазового состава трехкомпонентных композиций при их охлаждении для условной системы, где растворимостью компонентов в твердом состоянии можно пренебречь, показано на рис. 11.10, в.

Политермические разрезы. Политермические разрезы тройных диаграмм с эвтектикой относительно сложны. При построении политермического разреза целесообразно придерживаться определенной последовательности, указанной выше. Рассмотрим построение разреза, параллельного стороне ВС концентрического треугольника (рис. 11.11).

1. На концентрационный треугольник наносят след плоскости разреза (линия $m-n$ на рис. 11.11, а).

2. Отмечают точки пересечения плоскости разреза с «моновариантными» линиями (точка 2 на рис. 11.11, а) и другими линиями тройной диаграммы: точки 1, 3 — точки, лежащие на линиях, по которым граничат трехфазные области $\text{Ж}_{e_3E} \rightleftharpoons \alpha_{a_3a} + \gamma_{c_3c}$, $\text{Ж}_{e_2E} \rightleftharpoons \gamma_{c_2c} + \beta_{b_2b}$, $\text{Ж}_{e_1E} \rightleftharpoons \alpha_{a_1a} + \beta_{b_1b}$; 4, 5 — точки пересечения плоскостью разреза поверхности тройной эв-

тектики; 6, 7 — точки пересечения плоскостью разреза поверхностей растворимости при температуре $T_x = 300$ К (условно).

3. На ось температур наносят температуры начала кристаллизации двух двухкомпонентных сплавов (T_1 и T_2), принадлежащих разрезу. Сплавы m и n (см. 11.11, а) имеют две критические точки: начала кристаллизации растворов α и β (точки T_1 и T_2 соответственно) и начала кристаллизации двойных эвтектик (точки T_{e_3} и T_{e_1}).

4. На разрезе отмечают следы сечения плоскостью разреза поверхностей ликвидуса (в нашем случае это кривые T_1-2' и T_2-2').

5. Проводят след пересечения плоскостью разреза плоскости тройной эвтектики (при температуре T_E) и наносят на нее характерные точки (см. рис. 11.11).

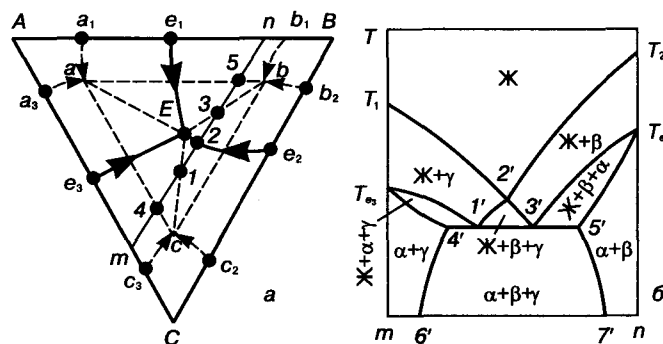


Рис. 11.11. Политермическое сечение диаграммы с тройной эвтектикой: а — проекция разреза $m-n$ на плоскость концентрационного треугольника; б — политермический разрез $m-n$

6. Наносят следы сечения плоскостью разреза линейчатых поверхностей, связанных с кристаллизацией двойных эвтектик: линии $T_{e_3}-1'$; $1'-2'$; $2'-3'$; $T_{e_1}-3'$; $T_{e_3}-4'$; $T_{e_1}-5'$ (см. рис. 11.11, б).

7. Отмечают следы сечения плоскостью разреза линейчатых поверхностей, связанных с трехфазным превращением $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ (линии $4'-6'$, $5'-7'$, рис. 11.11, б).

8. Указывают фазовый состав всех областей политермического разреза (см. рис. 11.11, б).

Изотермические разрезы. При построении разрезов следует иметь в виду следующее:

— следы пересечения горизонтальными (изотермическими) плоскостями поверхностей

ликвидуса, солидуса и растворимости — это кривые линии;

– сечение горизонтальными плоскостями линейчатых поверхностей — прямые линии (соответственно трехфазные области на изотермических разрезах ограничены прямыми линиями и представляют собой конодные треугольники).

В качестве примера на рис. 11.12 приведено несколько изотермических разрезов при разных температурах. Анализ их может быть выполнен самостоятельно. Из рис. 11.12 видно, что на политермических и изотермических разрезах соблюдается правило о сходимости в точках, принадлежащих моновариантным

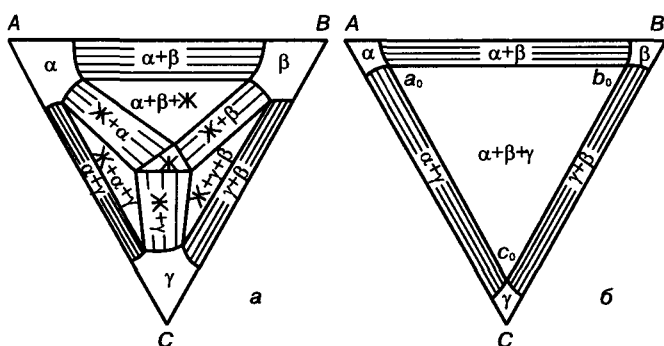


Рис. 11.12. Изотермические сечения диаграммы с тройной эвтектикой:

а — $T_{e1} > T_{e2} > T_{e3} > T > T_E$; б — $T_E > T$

кривым, четырех линий. На политермических и изотермических разрезах соблюдается еще одно правило: на разрезах по линиям граничат области, число фаз в которых различается на единицу.

В рассматриваемой тройной системе реализуется новое фазовое превращение (по сравнению с фазовыми превращениями в двойных системах, слагающих тройную) — невариантное четырехфазное эвтектическое превращение.

Этому превращению отвечает свой, присущий только ему геометрический образ — четыре невариантные точки: три точки, соответствующие составу твердых фаз, лежат в вершинах треугольника, образованного конодами, а четвертая точка, отвечающая составу жидкой фазы, расположена внутри этого треугольника, т. е. все четыре точки находятся на плоскости тройной эвтектики.

§ 5. Тройная диаграмма фазовых равновесий системы с устойчивым (конгруэнтно плавящимся) химическим соединением

Если в одной из трех двойных систем, формирующих тройную, например В—С, компоненты образуют стойкое химическое соединение $X (B_mC_n)$, которое делит соответствующую диаграмму на две частные диаграммы с эвтектиками, то это отражается и на тройной диаграмме (рис. 11.13). Политермический разрез ХА обладает свойствами двойной диаграммы, поэтому теперь тройную диаграмму можно рассматривать как совокупность двух частных тройных диаграмм А—В—Х и Х—С—А, на которые ее разделил политермический разрез ХА. Предположим, что разрез ХА — это система эвтектического типа. Особенности такой диаграммы по сравнению с обычной диаграммой с тройной эвтектикой является наличие четырех поверхностей ликвидуса (связанных с выделением фаз α , β , γ и твердого раствора на основе X) вместо трех, четырех поверхностей солидуса, четырех поверхностей растворимости, двадцати четырех линейчатых поверхностей, двух плоскостей «тройных эвтектик».

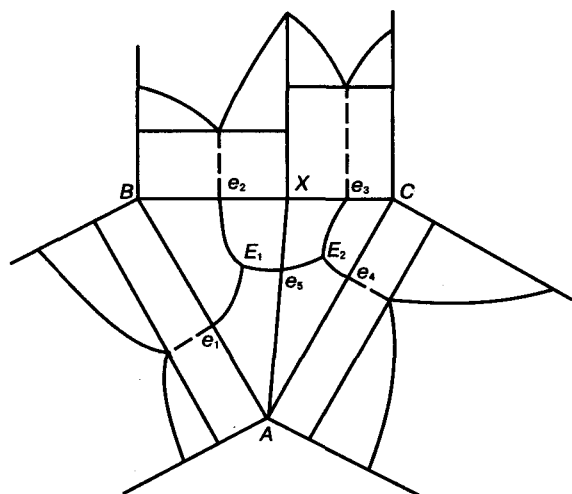


Рис. 11.13. Диаграмма фазовых равновесий тройной системы с одним двойным конгруэнтно плавящимся соединением.

ХА — квазибинарный разрез, делящий тройную диаграмму на две частные тройные диаграммы

Для такой диаграммы также характерна эвтектическая точка e_3 на политермическом разрезе $A-X$ — **седловинная точка**. Политермический разрез диаграммы $A-B-C$ по $X-A$ отражает фазовые равновесия в системе $X-A$. Это означает, что любая изотерма в двухфазной области такого разреза является конодой, т. е. пересекает линии диаграммы, ограничивающие эту область в фигуративных точках фаз, находящихся в равновесии между собой и расположенных на разрезе $X-A$.

Такие политермические сечения тройных систем, в которых все изотермы, проведенные в двухфазных областях, представляют собой коноды, т. е. лежат в плоскости разреза, называются **квазибинарными**¹. Эти разрезы существенно упрощают построение и анализ тройных диаграмм.

При этом нужно иметь в виду, что наличие у конгруэнтно плавящегося соединения области гомогенности (особенно асимметричной относительно формульного состава) может приводить к тому, что политермическое сечение, строго говоря, не является квазибинарным. Однако при очень узких областях гомогенности, как, например, у соединений типа $A^{III}B^V$, во многих случаях такие разрезы можно считать квазибинарными.

Строение политермических и изотермических сечений диаграммы $A-B-C$, которую квазибинарный разрез $X-A$ делит на две

частные тройные диаграммы с тройными эвтектиками, рекомендуется рассматривать отдельно.

Операция деления сложных тройных диаграмм с устойчивыми химическими соединениями на частные простые тройные системы называется **сингулярной триангуляцией**. Триангуляция усложняется, если в тройной системе образуется несколько соединений. В таких системах триангуляция не однозначна. Для пояснения на рис. 11.14 показаны шесть возможных вариантов (I—VI) триангуляции схематической тройной системы, в которой образуются два двойных (X_1 и X_2) и одно тройное (X_3) соединения.

Для выбора правильного варианта следует пользоваться следующими эмпирическими правилами.

1. Между числом конгруэнтно плавящихся соединений N_x и квазибинарных разрезов N_p существует связь $N_p = N_{x_{дв}} + 3N_{x_{тр}}$, где индексы «дв» и «тр» соответствуют двойным и тройным соединениям соответственно.
2. Точка пересечения двух квазибинарных разрезов — это фигуративная точка тройного соединения.
3. Двойные и тройные соединения располагаются в вершинах простых частных тройных систем.
4. Наиболее вероятными компонентами квазибинарных разрезов являются конгруэнтно плавящиеся соединения и простые вещества с наиболее прочными связями.

Исходя из этих правил, варианты сингулярной триангуляции I, II и III на рис. 11.14 отпадают как неверные: I и II включают по два разреза вместо пяти ($N_p = 2 + 3 \cdot 1 = 5$), а в точке пересечения разрезов AX_2 и CX_1 варианта III нет тройного соединения.

Для выбора правильного варианта из оставшихся трех (IV, V и VI) следует знать природу взаимодействующих фаз.

К диаграммам, в которых целесообразно проводить сингулярную триангуляцию, относятся, в частности, диаграммы систем $Ge-In-Sb$, $Si-In-Sb$, $Si-Ga-As$, $In-Ga-Sb$, $Ga-Al-As$, $Cd-Ge-As$.

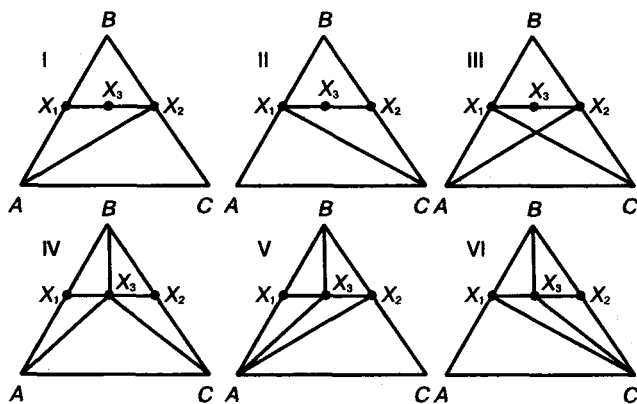


Рис. 11.14. Возможные варианты (I—VI) сингулярной триангуляции тройной системы

¹ На самом деле в реальных диаграммах коноды не всегда лежат в плоскости квазибинарного разреза: иногда они выходят из плоскости квазибинарного разреза (прецессируют около него).

В системах Ge—In—Sb, Si—In—Sb и Si—Ga—As образуются по одному конгруэнтно плавящемуся (стойкому) двойному соединению (InSb или GaAs). Квазибинарными разрезами, делящими диаграмму на две частные простые тройные диаграммы с невариантными эвтектическими превращениями, являются разрезы Ge—InSb, Si—InSb и Si—GaAs, представляющие собой квазидвойные диаграммы с эвтектическими превращениями.

В системах In—Ga—Sb и Ga—Al—As образуются по два конгруэнтно плавящихся соединения InSb и GaSb (In—Ga—Sb) и GaAs и AlAs (Ga—Al—As). Квазибинарными разрезами в системе In—Ga—Sb являются InSb—GaSb (квазидвойная диаграмма с неограниченным рядом твердых и жидких растворов) и In—GaSb (предположительно, квазидвойная диаграмма с эвтектическим превращением), а в системе Ga—Al—As — разрезы GaAs—AlAs (квазидвойная диаграмма с непрерывным рядом твердых и жидких растворов) и Al—GaAs (предположительно, квазидвойная диаграмма с эвтектическим превращением).

В тройной системе Cd—Ge—As формируется одно стойкое тройное соединение CdGeAs_2 и четыре стойких двойных соединения (GeAs , GeAs_2 , CdAs_2 , Cd_3As_2). В этой системе квазибинарные диаграммы — следующие политермические разрезы: Ge— Cd_3As_2 , Ge— CdAs_2 , Cd_3As_2 — CdGeAs_2 , GeAs— CdGeAs_2 ; возможно, что квазибинарными диаграммами окажутся и разрезы GeAs_2 — CdGeAs_2 и GeAs_2 — CdAs_2 . Указанные политермические разрезы делят тройную диаграмму на 7 частных тройных диаграмм. Необходимо подчеркнуть, что диаграмма Ge—Cd—As иллюстрирует то положение, что формула $N_p = N_{\text{хлв}} + 3N_{\text{хтр}}$ является приближенной: из фигуративной точки тройного соединения CdGeAs_2 выходят не 3, а 5 политермических разрезов, являющихся квазибинарными диаграммами. Отметим и то обстоятельство, что соединение CdGeAs_2 — это алмазоподобная фаза, кристаллизующаяся в структуру халькопирита, и, следовательно, оно подчиняется правилу «4 валентных электрона на атом»

и формально правилу «нормальной валентности». Поэтому фигуративная точка соединения лежит в месте пересечения разрезов Ge— CdAs_2 (сплавы которого подчиняются правилу «4 валентных электрона на атом») и Cd_3As_2 — CdGeAs_2 (сплавы которого формально подчиняются правилу «нормальной валентности»).

§ 6. Тройная диаграмма фазовых равновесий системы с неустойчивым (инконгруэнтно плавящимся) химическим соединением

На рис. 11.15 показана развертка тройной диаграммы с одним инконгруэнтно плавящимся химическим соединением (X) и строение поверхности ликвидуса¹. Рассмотрим основные особенности такой диаграммы. В ней отражены все фазовые равновесия, имеющие место в исходных двойных диаграммах. Кроме того, в подобной системе реализуются два новых невариантных превращения: перитектическое и эвтектическое. В системе есть группа сплавов, лежащих в треугольнике A—P—X (см. рис. 11.15), претерпевающих оба невариантных превращения. Рассмотрим фазовые равновесия, имеющие место при понижении

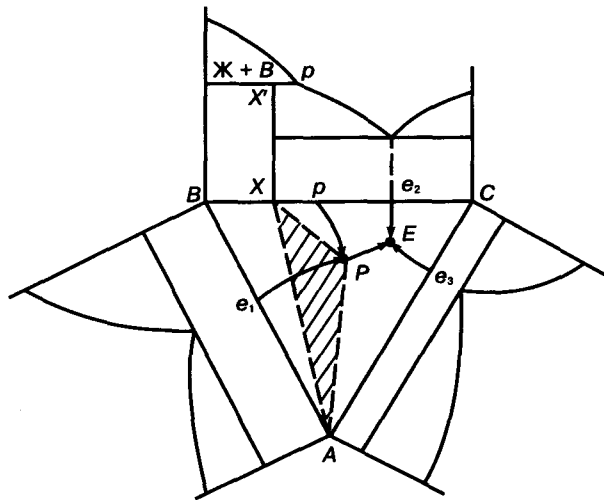


Рис. 11.15. Диаграмма фазовых равновесий тройной системы с одним двойным инконгруэнтно плавящимся соединением

¹ Диаграмму следует рассматривать как условную, так как она построена для облегчения обсуждения фазовых превращений в предположении, что в твердом состоянии отсутствует растворимость компонентов.

температуры для сплавов, расположенных в многограннике АВХРА. Реакции, описывающие указанные равновесия, приведены на рис. 11.16.

Предположим, что $T_P > T_E$. Следует подчеркнуть, что в этой тройной системе, как и в любой другой, невариантному четырехфазному эвтектическому превращению предшествуют три трехфазных превращения и одно трехфазное равновесие следует за ним. Два трехфазных равновесия $Ж_{e_2E} \rightleftharpoons X + C$ и $Ж_{e_3E} \rightleftharpoons A + C$ не указаны на рис. 11.16, так как они связаны со сплавами, составы которых лежат вне многогранника АВХРА. Из рис. 11.16 видно, что невариантному четырехфазному перитектическому превращению предшествуют два трехфазных превращения и два трехфазных превращения следуют за ним. Причем после протекания невариантного перитектического превращения часть сплавов многогранника АВХРА (сплавы, лежащие правее А—Х) содержит жидкую фазу, и поэтому при снижении температуры в них получает развитие моновариантное трехфазное эвтектическое превращение.

Число степеней свободы ($C = 4 - Ф$)	Реакции, описывающие фазовые равновесия
$C = 3$	Ж
$C = 2$	Ж $\rightleftharpoons$ В Ж $\rightleftharpoons$ А
$C = 1$	Ж _{рР} + В $\rightleftharpoons$ Х Ж _{еР} $\rightleftharpoons$ В + А
$C = 0 (T = T_P)$	Ж _р + В $\rightleftharpoons$ Х + А
$C = 1$	Х $\rightleftharpoons$ А $\rightleftharpoons$ В Ж _{РЕ} $\rightleftharpoons$ Х + А
$C = 0 (T = T_E)$	Ж _Е $\rightleftharpoons$ А + Х + С
$C = 1$	А $\rightleftharpoons$ Х $\rightleftharpoons$ С

Рис. 11.16. Фазовые равновесия (или превращения), реализуемые при понижении температуры в сплавах, лежащих в многограннике АВХРА (см. рис. 11.15)

Отметим, что в исходной двойной системе В—С для сплавов, состав которых лежит между точками Х и Р, после протекания перитектического превращения в избытке остается жидкая фаза, а для сплавов, состав которых расположен между точками В и Х, в избытке остается твердая фаза. И только для сплава состава Х невариантное перитектическое превращение реализуется полностью (с полным превращением всех фаз).

Для тройных сплавов, лежащих левее линии А—Х, после протекания невариантного перитектического превращения в избытке остается твердая фаза В, и поэтому при снижении температуры в них реализуется трехфазное равновесие. Каждое невариантное превращение характеризуется с помощью точек и имеет свой геометрический образ в тройной системе: эвтектическое подобно рассмотренному ранее, а перитектическое превращение описывается с помощью четырех точек, отвечающих составам фаз, участвующих в перитектическом превращении. При этом точка Р, соответствующая составу жидкой фазы, лежит вне треугольника, который образован конодами, соединяющими точки, отвечающие составу твердых фаз (В, Х, А).

В отличие от этого точка, соответствующая составу жидкой фазы, участвующей в невариантном четырехфазном эвтектическом превращении, расположена внутри треугольника, который образован конодами, соединяющими точки, отвечающие составу твердых фаз. Рассматриваемая диаграмма содержит четыре поверхности ликвидуса ($Аe_1PEe_3A$, $ВрPe_1B$, pe_2EPp и $Се_3Ee_2C$), связанные с выделением четырех фаз: А, В, С, Х (см. рис. 11.15), четыре поверхности солидуса и четыре поверхности растворимости; причем состав инконгруэнтно плавящегося соединения Х лежит вне его поверхности ликвидуса (pe_2EPp). Кроме того, в системе можно провести пятнадцать линейчатых поверхностей, описывающих четыре трехфазных эвтектических и одно трехфазное перитектическое превращения, и две изотермические плоскости, связанные с невариантным перитектическим и эвтектическим превращениями.

В фазовой диаграмме с одним инконгруэнтно плавящимся соединением ни один политермический разрез, в том числе и разрез X — A (см. рис. 11.15), не обладает полностью свойствами квазибинарного разреза. Разрез X — A , построенный между инконгруэнтно плавящимся химическим соединением X и чистым компонентом A , несет на себе черты квазибинарного только в том случае, если инконгруэнтно плавящееся соединение становится устойчивой фазой (при температуре его кристаллизации и ниже). Следовательно, в данном случае можно говорить лишь о частичной триангуляции системы, осуществляемой в интервале температур, в котором инконгруэнтное соединение ведет себя как устойчивая фаза. И в этом температурном интервале политермический разрез X — A обладает свойствами квазибинарного разреза.

На рис. 11.17 для условной тройной диаграммы с двойным инконгруэнтно плавящимся соединением показаны три сплава (1, 2 и 3) и кривые охлаждения с указанием

фазовых состояний, соответствующих различным участкам этих кривых. Рассмотрим кристаллизацию сплава 3, как наиболее сложную.

Вначале выделяются кристаллы B , причем состав жидкой фазы изменяется по прямой B —3—с. По достижении жидкостью состава с (на линии pP) начинается перитектическое превращение $Ж_{pP} + B \rightleftharpoons X$ с образованием соединения X . Когда состав жидкой фазы достигнет точки b , лежащей на пересечении линии p — P с продолжением прямой X —3, кристаллы B полностью исчезнут и в сплаве останутся только две фазы: $Ж + X$. При дальнейшем понижении температуры из жидкой фазы будут выделяться кристаллы соединения X . Состав жидкой фазы будет при этом изменяться от точки b к точке b_1 по прямой X_{bb_1} .

По достижении составом точки b_1 , лежащей на линии двойной эвтектики, начинается выделение двойной эвтектики: $Ж \rightleftharpoons X + A$. Наконец, когда состав жидкости достигнет точки E , жидкость затвердеет по невариантной эвтектической реакции $Ж_E \rightleftharpoons X + C + A$.

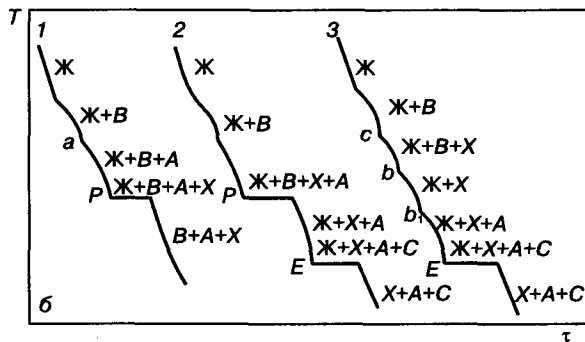
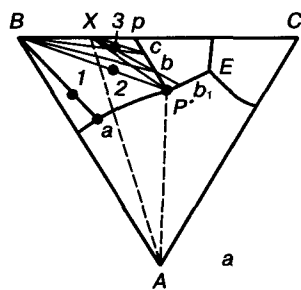


Рис. 11.17. Кристаллизация сплавов условной тройной системы с одним двойным инконгруэнтно плавящимся соединением и без растворимости компонентов в твердом состоянии: а — фигуративные точки сплавов; б — кривые охлаждения сплавов 1—3

§ 7. Построение T — X -диаграмм фазовых равновесий и использование их для расчета термодинамических свойств фаз. Применение ЭВМ при построении и анализе диаграмм фазовых равновесий

В течение ряда десятилетий ученые многих развитых в техническом отношении стран изучают и строят фазовые диаграммы двойных и многокомпонентных систем. Большинство двойных диаграмм, образованных элементарными веществами, в первом приближении построено. Однако те диаграммы, для построения которых требуется знание детального взаимодействия фаз, продолжают исследоваться. Значительно меньше число исследованных и построенных тройных и четверных диаграмм, а степень их завершенности существенно ниже, чем двойных. При изучении этих диаграмм часто строят квазибинарные и квазитройные разрезы. В связи с тем, что многокомпонентные системы являются основой

для создания новых полупроводниковых и диэлектрических материалов, исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах постоянно расширяется.

Экспериментальное построение диаграмм осуществляется с помощью методов термографического, рентгеноструктурного, dilatометрического, микрорентгеноспектрального и микроскопического анализов. При построении диаграмм используют методы определения различных физических свойств фаз в зависимости от состава. Часто экспериментальные методы дополняют вычислительными. При применении вычислительных методов определяют возможные термодинамические модели образующихся в системе фаз (например, регулярные растворы и т. д.) и используют уравнения, описывающие фазовые равновесия в условиях той или иной модели. Возможен и иной подход, основанный на определении степени термодинамической устойчивости той или иной фазы.

Фазовая диаграмма может служить, как упоминалось выше, источником информации о термодинамических свойствах фаз, находящихся в равновесии. Для получения необходимых данных проверяют возможность описания фазовых равновесий в изучаемой системе с помощью тех или иных моделей, а затем на основе соответствующих уравнений и данных, полученных из построенной фазовой диаграммы, определяют параметры взаимодействия (Ω) компонентов, энтальпии смешения ($\Delta H_{см}$) растворов, коэффициенты активности (γ) компонентов и другие термодинамические величины фаз в изучаемой физико-химической системе. Ниже приведены программы для расчета на ЭВМ величин a^* , γ^* , Ω^* , $a^{тв}$, $\gamma^{тв}$ и $\Omega^{тв}$ в двойных системах, в которых образуются регулярные растворы. Для проведения расчетов из построенной фазовой диаграммы берут n составов и их температуры солидуса и ликвидуса. Ниже приведены программы, написанные на Бейсике.

Пример. Расчет $\Omega^*(W)$, $\gamma_i^*(F)$, $a_i^*(A)$ для системы, в которой можно пренебречь растворимостью растворимого вещества в растворителе в твердом состоянии. Расчет ведут на основе уравнения (9.28, б).

```

5 REM расчет параметров жид. фазы
10 INPUT 'введите кол-во эксп. точек'
15 DIM X(N), T(N)
20 INPUT 'введите температуру плавления'
25 INPUT 'введите теплоту плавления'
30 FOR I = 0 TO N-1
35 INPUT 'введите эксп. вел-ны T, X (жид.) T(I), X(I)'
40 LET A=EXP(H*)/T1-1/T(I)/1.987)
45 LET F=A/X(I)
50 LET W=1.987*LOG(F)/(1-X(I)^2
60 PRINT 'парам. взаим.=W' коэф. актив-ти-F' активность-A
65 NEXT I
70 END

```

N = 'N
Tпл. = 'T1
Hпл. = 'H

Пример. Расчет $\Omega^{тв}(W)$, $\gamma_i^{тв}(F)$, $a_i^{тв}(A)$ для системы, в которой образуются идеальные растворы в жидком состоянии и регулярные растворы в твердом состоянии. Расчет ведется на основе уравнения (9.30).

```

5 REM расчет параметров тв. фазы
10 INPUT 'введите кол-во эксп. точек'
15 DIM X(N), X1(N), T(N)
20 INPUT 'введите температуру плавления'
25 INPUT 'введите теплоту плавления'
30 FOR I = 0 TO N-1
35 INPUT 'введите эксп. величины T, X (жид.), T(TB.), T(I), X(I), X1(I)'
40 LET W = (H*(1-T(I)/T1)-1.987*T(I)*LOG(X1(I)/LOG(X(I)))/(1-X1(I))^2
45 LET F=EXP(W*(1-X1(I)^2/(1.987*T(I)))
50 LET A=F*X1(I)
55 PRINT 'параметр взаим.=W' коэф. актив-ти-F' активность-A
60 NEXT I
65 END

```

N='N
Tпл.=T1
Hпл.=H

Глава 12

 P — T - И P — T — X -ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

§ 1. Общие сведения

В физико-химических системах изменение давления влияет на параметры фазовых превращений и фазовых равновесий, а при высоких и сверхвысоких давлениях (единицы и десятки гигапаскалей) — в ряде случаев на характер протекающих в них фазовых превращений и устанавливающихся в них фазовых равновесий; при этом не только изменяются температуры фазовых превращений, но и появляются новые фазы, отсутствующие в данной системе при атмосферном давлении. Фазовые равновесия в таких системах описываются с помощью фазовых диаграмм, построенных в координатах P — T — X , где P — внешнее давление. Понятно, что диаграммы, построенные в координатах T — X , представляют собой поли термические сечения P — T — X -диаграмм при $P = \text{const}$. В частности, диаграммы конденсированных систем (см. гл. 8—11) — это поли термические сечения P — T — X -диаграмм при $P = 10^5$ Па (так называемые изобарические сечения).

Особая область — физико-химические системы, содержащие компоненты, обладающие высоким давлением насыщенного пара (высокой летучестью). Такие системы называют **неконденсированными** и в них важен учет химического состава газовой фазы. К подобным системам, в частности, относятся системы, содержащие некоторые полупроводниковые фазы (элементы, соединения и растворы на их основе), обладающие высоким давлением насыщенного пара (или высоким давлением диссоциации). На рис. 12.1 приведены значения упругости пара над расплавами ряда элементарных полупроводников и соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ при температурах, близких к температурам их кристаллизации. Фазовые диаграммы таких систем строят в координатах P — T — X , но в этом случае P представляет собой давление дис-

социации (и иногда координаты таких систем записывают $P_{\text{дис}}—T—X$).

Изучение диаграмм фазового равновесия, построенных в координатах P — T — X , представляет безусловный интерес, в том числе и для разработки процессов синтеза полупроводниковых фаз с заданным набором физических свойств. При этом основная закономерность заключается в том, что повышение давления затрудняет превращения, связанные с увеличением удельного объема, и расширяет по составу и температуре области существования фаз с высокой плотностью.

Фазовые диаграммы конденсированных систем, компоненты которых обладают малым давлением диссоциации и в которых максимальная температура плавления сплавов ниже самой низкой температуры кипения компонентов, строят обычно до температур ниже температуры кипения.

На рис. 12.2 приведен пример T — X -фазовой диаграммы двойной системы, построенной до температур кипения чистых компонентов, в которой выше температур ликвидуса наблюдается непрерывный ряд жидких растворов, а при T_e — эвтектическое превращение.

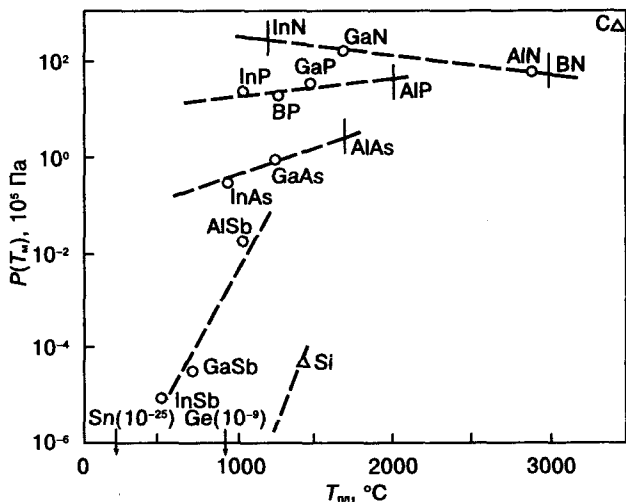


Рис. 12.1. Упругость пара над расплавами ряда элементарных полупроводников и соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$

Состав газовой фазы в такой системе слабо влияет на состав твердых фаз.

Если же давление диссоциации какого-либо компонента велико, то состав газовой фазы необходимо учитывать при температурах как выше, так и ниже температур ликвидуса. Практически его необходимо учитывать во всем интервале температур, в котором исследуются фазовые равновесия в изучаемой системе.

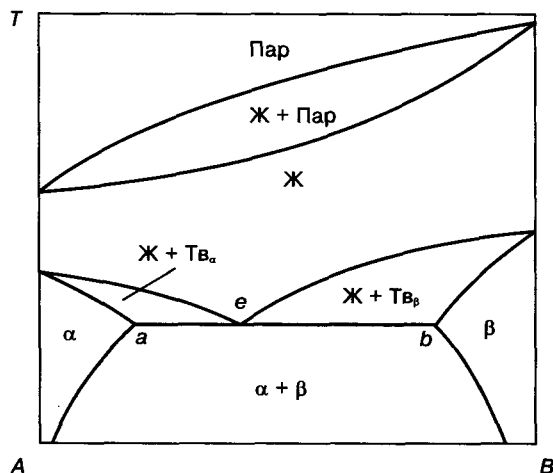


Рис. 12.2. Диаграмма фазовых равновесий в системе с эвтектическим разрывом растворимости и с малыми давлениями диссоциации компонентов

Таким образом, следует различать фазовые диаграммы для систем с малым давлением диссоциации, в которых P — внешнее давление, влияющее, в частности, и на фазовые превращения в твердом состоянии, и для систем с большим давлением диссоциации, в которых $P_{\text{дис}}$ — давление пара летучего(их) компонента(ов) или давление диссоциации.

Основной особенностью этих фазовых диаграмм является появление геометрических элементов, описывающих состав газовой фазы. При изучении неконденсированных физико-химических систем важно знать законы Коновалова, описывающие связь между составом, давлением и температурой двух фаз, находящихся в равновесии.

Первый закон Коновалова. Пар в условиях двухфазного равновесия ($\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Пар}$ или $\text{Тв} \rightleftharpoons \text{Пар}$) относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к системе при-

водит к повышению общего давления пара (при постоянной температуре) или понижению температуры кипения (при постоянном давлении).

Второй закон Коновалова. В системе, образованной неидеальными фазами, могут наблюдаться экстремумы (максимумы или минимумы) температуры и давления. Если в системе наблюдаются эти экстремумы, то составы фаз, находящихся в равновесии при этих параметрах, совпадают. Смеси, кипящие без изменения состава, называют **азеотропными**.

§ 2. Диаграммы фазовых равновесий в однокомпонентных системах, построенных в координатах P — T

Диаграммы таких систем представляют собой проекции диаграмм, построенных в координатах G — T — P (где G — изобарно-изотермный потенциал), на плоскость P — T (рис. 12.3, а). Диаграммы G — T — P наглядно демонстрируют равенство химических потенциалов компонента (или адекватное ему в условиях однокомпонентной системы равенство изобарно-изотермных потенциалов фаз) в условиях фазового равновесия.

Диаграммы P — T — это фазовые диаграммы однокомпонентных систем, в которых фазовые превращения обусловлены только изменениями температуры и давления.

P — T -диаграммы веществ, не испытывающих полиморфных превращений в твердом состоянии, схематически представлены на рис. 12.3, б и в. Фазовые области, соответствующие твердому, жидкому и парообразному состояниям, разделены линиями монвариантных равновесий: $0A$ — кривая сублимации; AC — кривая плавления (кристаллизации); AB — кривая испарения (кипения), вдоль которых реализуются равенства $G_{\text{тв}} = G_{\text{г}}$, $G_{\text{тв}} = G_{\text{ж}}$ и $G_{\text{ж}} = G_{\text{г}}$ (или $\mu_{\text{тв}} = \mu_{\text{г}}$, $\mu_{\text{тв}} = \mu_{\text{ж}}$ и $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{г}}$).

Точка A является невариантной и соответствует трехфазному равновесию. Число степеней свободы в этой точке равно нулю: $C = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$.

Диаграммы на рис. 12.3, б и в различаются наклоном кривой плавления AC , определяемым знаком производной $dT_{\text{пл}}/dP$, кото-

рый, в свою очередь, обусловлен характером изменения удельного объема фазы при фазовом превращении данного типа, в частности при плавлении. Это следует из уравнения, выведенного Клаузиусом и Клапейроном:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta V_{1 \rightarrow 2}}{\Delta S_{1 \rightarrow 2}} = \frac{T_{1 \rightarrow 2} \Delta V_{1 \rightarrow 2}}{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}, \quad (12.1)$$

где $\Delta V_{1 \rightarrow 2}$ и $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ — изменение удельного объема и энтропии вещества при переходе из фазового состояния 1 в фазовое состояние 2 соответственно; $T_{1 \rightarrow 2}$ и $\Delta H_{1 \rightarrow 2}$ — температура и теплота фазового перехода из состояния 1 в состояние 2 соответственно.

Из уравнения (12.1) следует, что увеличение давления повышает температуру фазового превращения, если оно сопровождается увеличением удельного объема, и понижает эту температуру, если в процессе фа-

зового превращения удельный объем уменьшается.

Таким образом, при $dV/dT > 0$ и $dT/dP > 0$ линия фазового превращения наклонена вправо, а при $dV/dT < 0$ и $dT/dP < 0$ — влево.

Испарение и сублимация всегда сопровождаются увеличением удельного объема паровой фазы, поэтому кривые OA и AB всегда наклонены вправо.

Знак изменения удельного объема (и, следовательно, плотности) при плавлении определяется природой вещества: при плавлении металлов ΔV всегда положительно (см. рис. 12.3, б), а при плавлении полупроводников знак ΔV зависит от того, сопровождается ли переход в жидкое состояние изменением характера химических связей или нет.

Как показал А. Р. Регель, при плавлении полупроводников возможны следующие два случая перехода из твердого состояния в жидкое: полупроводник $\rightarrow$ полупроводник и полупроводник $\rightarrow$ металл. В первом случае, наблюдаемом для таких веществ, как S, Se и Te, соединений Bi_2Te_3 , Cu_2S и некоторых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$, $\Delta V > 0$; во втором — для Ge и Si и ряда соединений типа $A^{III}B^{IV}$ — наоборот, $\Delta V < 0$ (рис. 12.4). Последнее вызвано тем, что свойственная ковалентным соединениям некомпактная упаковка атомов в кристаллических решетках типа алмаза или сфалерита сменяется в жидком состоянии более компактной упаковкой с большим координационным числом, характерным для металлов.

Таким образом, высокие давления повышают температуру плавления металлов и понижают ее у некоторых полупроводников.

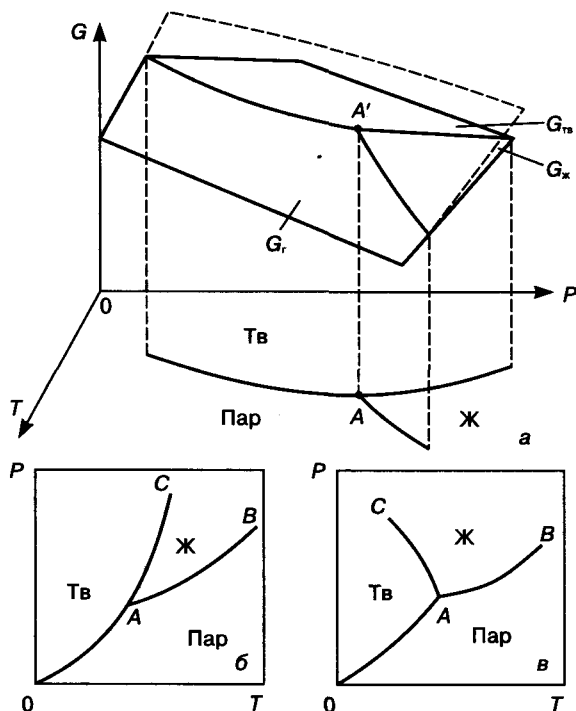


Рис. 12.3. Диаграммы фазовых равновесий в однокомпонентной системе, построенные в координатах: а — G – T – P (указаны поверхности изобарно-изотермического потенциала G отдельных фаз; линии пересечения двух из этих поверхностей отвечают моновариантному, а точка пересечения трех поверхностей — невариантному равновесию фаз; б, в — P – T , при плавлении твердой фазы, сопровождающемся увеличением (б) или уменьшением (в) удельного объема

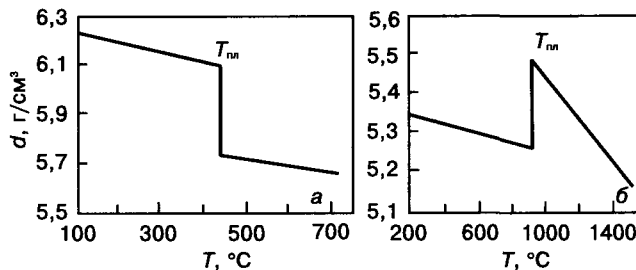


Рис. 12.4. Изменение плотностей при плавлении полупроводниковых веществ: а — теллур (при плавлении сохраняются ковалентные связи); б — германий (при плавлении разрушаются ковалентные связи)

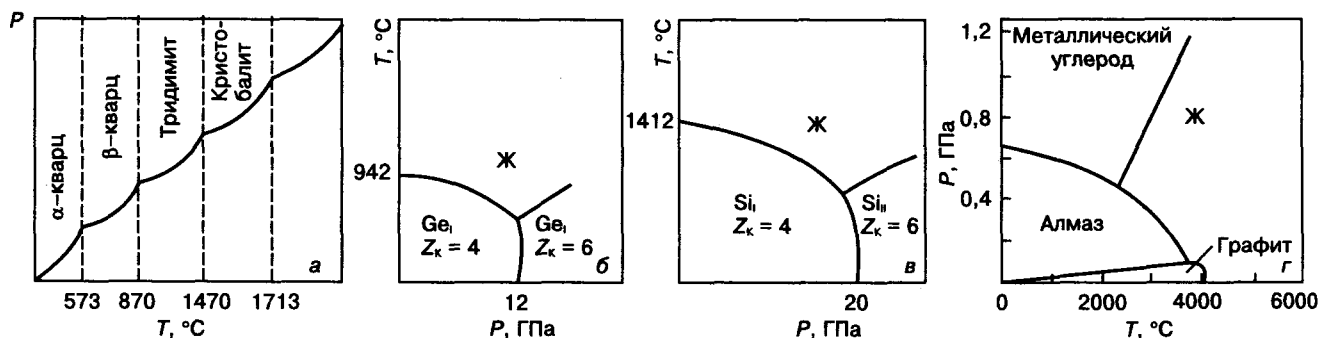


Рис. 12.5. P — T -диаграммы однокомпонентных систем, испытывающих полиморфные превращения: а — SiO_2 ; б — Ge ; в — Si ; г — C

P — T -диаграммы веществ, испытывающих в твердом состоянии полиморфные превращения. На рис. 12.5, а представлена P — T -диаграмма SiO_2 , обладающего в твердом состоянии рядом полиморфных модификаций (в том числе α - и β -кварц, тридимит, кристобалит), а на рис. 12.5, б, в, г — P — T -диаграммы Ge , Si и C соответственно. Использование давлений выше 10^{10} Па показало, что при таких давлениях решетка типа алмаза ($Z_k = 4$) переходит в решетку с более высоким координационным числом (например, $Z_k = 6$), а химическая связь из ковалентной становится металлической.

В ряде случаев полиморфное превращение, вызванное высоким давлением, может оказаться практически необратимым. Тогда можно, однократно подвергнув вещество высокому давлению, получить его при нормальном давлении в метастабильном состоянии с необычными свойствами.

§ 3. Диаграммы фазовых равновесий, построенные в координатах P — T — X

На рис. 12.6 в ортогональных координатах P — T — X приведена объемная фазовая диаграмма гипотетической двойной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом, жидком и газообразном состояниях. Объемную диаграмму составляют плоские P — T -диаграммы чистых компонентов, при этом в неинвариантных точках А и В температура $T_{\text{плА}} < T_{\text{плВ}}$ и давление $P_A < P_B$. При переходе от однокомпонентной диаграммы к двухкомпонентной, в согласии с правилом фаз и принципом соответствия, неинвариантные точки

(А и В) превращаются в моновариантные линии (ASB , ALB и AVB), на которых лежат составы фаз, находящихся в трехфазном равновесии ($\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Тв} \rightleftharpoons \text{Пар}$); а моновариантные линии двухфазных равновесий в однокомпонентных системах (GB , OA — кривые сублимации, BH , AD — кривые плавления, BF и AE — кривые испарения) превращаются в сопряженные дивариантные поверхности двухфазных равновесий: $GBSAOS''G$ и $GBVAOV''G$ — ($\text{Тв} \rightleftharpoons \text{Пар}$); $BHS'DASB$ и $BHL'DALB$ — ($\text{Тв} \rightleftharpoons \text{Ж}$); $BFL'''EALB$ и $BFV'''EAVB$ — ($\text{Ж} \rightleftharpoons \text{Пар}$).

В случае идеальной системы сопряженные поверхности образуют геометрическую фигуру, напоминающую «чечевицу». Фигура-

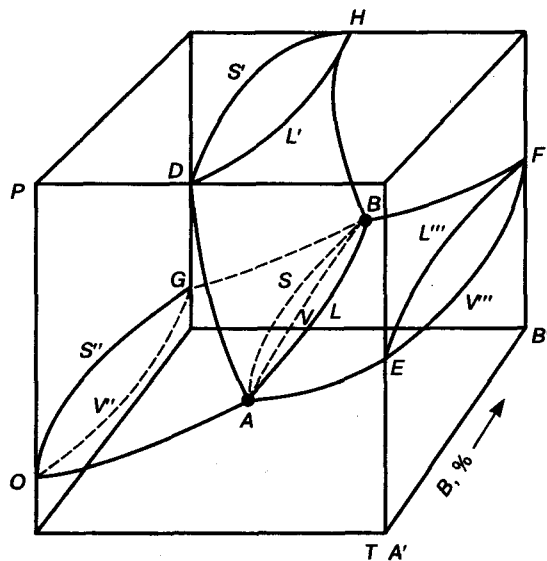


Рис. 12.6. Диаграмма фазовых равновесий в двойной системе с неограниченной растворимостью компонентов в твердом, жидком и газообразном состояниях

тивные точки, расположенные в объеме «чечевицы», характеризуют средний состав двухфазной смеси, а составы фаз лежат на сопряженных поверхностях. Однофазные области в рассматриваемой диаграмме являются трехмерными и ограничены соответствующими поверхностями и сторонами P — T — X -диаграммы. Область твердых растворов ограничена поверхностями солидуса $GBSAOS''G$ и $BHS'DASB$; область жидких растворов — поверхностями ликвидуса $BLAEL'''FB$ и $BHL'DALB$; область газообразных (парообразных) растворов — поверхностями пара $GBVAOV''G$ и $BFV'''EAVB$. Необходимо отметить, что моновариантные кривые ASB , ALB и AVB , описывающие трехфазные равновесия, представляют собой линии пересечения соответствующих поверхностей диаграммы: линия ASB — поверхностей $GBSAOS''G$ и $BHS'DASB$; линия ALB — поверхностей $BHL'DALB$ и $BFL'''EALB$; линия AVB — поверхностей $GBVAOV''G$ и $BFV'''EAVB$.

Как упоминалось выше, эти линии соединяют инвариантные точки (B и A) однокомпонентных диаграмм. Кроме того, такие линии располагаются на поверхности, образуя геометрическую фигуру, напоминающую «лист». Эта поверхность перпендикулярна к плоскости P — T . Поэтому на координатную плоскость P — T три моновариантные линии проектируются в виде одной линии, а на плоскости T — X и P — X — в виде трех линий.

На рис. 12.7, а показаны сечения гипотетической P — T — X -диаграммы двойной системы. Изменение давления может привести к изменению как температуры фазового превращения, так и характера фазовых равновесий, а следовательно, и типа фазовой диаграммы. Например, диаграмма с неограниченной растворимостью в твердом состоянии при высоких температурах и расслоением твердого раствора α на два раствора при низких температурах с увеличением давления постепенно

переходит в диаграмму с эвтектикой. Такой переход, по-видимому, должен соответствовать случаю, когда исходный удельный объем твердого раствора α будет больше, чем суммарный удельный объем фаз $\alpha_1 + \alpha_2$, образованных из того же количества исходного вещества¹.

На рис. 12.7, б представлены сечения фазовой диаграммы Ga — P , в которой образуется полупроводниковое соединение GaP . В зависимости от давления это соединение может плавиться конгруэнтно или инконгруэнтно. Соответственно изменяется вид двойной диаграммы T — X при различных значениях P , т. е. изменяется вид изобарических сечений P — T — X -диаграммы.

Приведенные примеры показывают, что между диаграммами разных типов нет резких границ и что диаграммы системы из данных компонентов в зависимости от внешних усло-

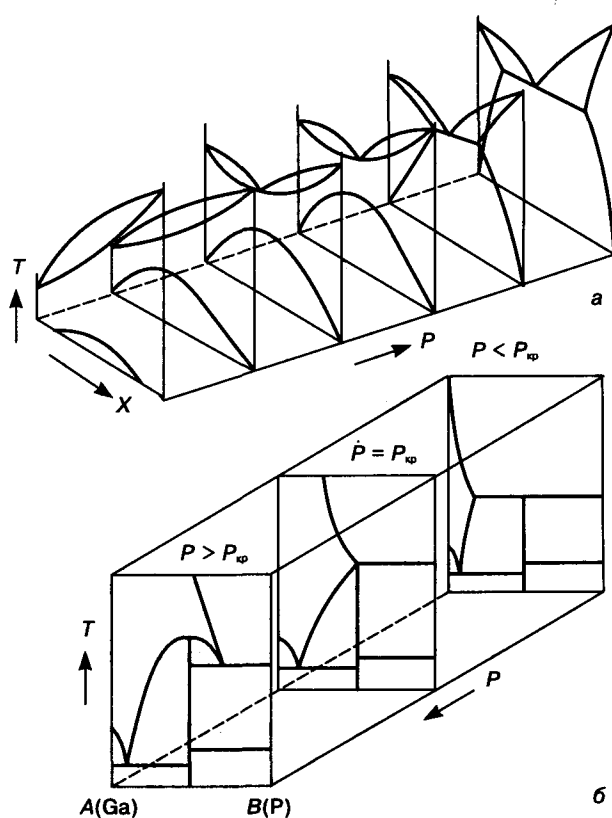


Рис. 12.7. P — T — X -диаграммы различного типа: а — без образования химического соединения; б — с образованием в системе химического соединения GaP (типа $A''B''$), содержащего легколетучий компонент (фосфор)

¹ Примером может служить твердый раствор углерода в железе с тетрагонально искаженной решеткой, так называемый мартенсит. Распад мартенсита на две фазы — менее концентрированный твердый раствор углерода в железе с ОЦК решеткой и карбид железа Fe_3C (цементит) — сопровождается уменьшением объема.

вий могут «переходить» из одного типа в другой. В частности, в двойных неконденсированных системах возможны четырехфазные равновесия, которые в этих системах будут являться невариантными ($C = K - \Phi + 2 = 2 - 4 + 2 = 0$); например, эвтектическое равновесие типа $\mathcal{J}\mathcal{E} \rightleftharpoons \alpha_a^T + \beta_b^T + V_c$, реализуемое при постоянной температуре и постоянном давлении. Геометрический образ невариантных равновесий в этих системах — четыре фигуративные точки, отвечающие составу фаз, находящихся в равновесии.

Объемными P — T — X -диаграммами, аналогичными показанным на рис. 12.6 и 12.7, пользуются редко. Обычно фазовые превращения в P — T — X -диаграммах анализируют с помощью их проекций на плоскости P — T , а также различных сечений, построенных при постоянных значениях температуры или давления: P — X - и T — X -сечения (рис. 12.8).

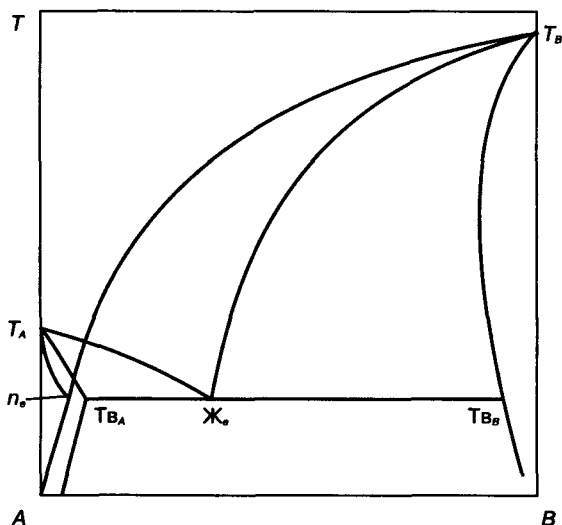


Рис. 12.8. Проекция T — X -диаграммы двухкомпонентной системы с эвтектическим разрывом растворимости, построенной в координатах $P_{\text{дис}}$ — T — X . Точки n_e , T_{Ae} , $\mathcal{J}\mathcal{E}$ и T_{Be} — составы фаз, находящихся в четырехфазном эвтектическом равновесии

Такие проекции строят в соответствии с законами начертательной геометрии.

Как отмечалось выше, $P_{\text{дис}}$ — T — X -диаграммы чрезвычайно важны для систем, содержащих полупроводниковые соединения, в состав которых входят легколетучие компоненты, например фосфор или мышьяк в со-

единениях $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Среди компонентов, входящих в соединения типа $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ (CdS , HgTe), большим давлением диссоциации обладают не только анионы серы, селена и теллура, но и некоторые катионы, в частности катионы ртути, кадмия.

На рис. 12.9 показаны $(T-X)_P$ -сечение и P — T - и P — X -проекции P — T — X -диаграммы системы In — As .

Как уже отмечалось, двойные полупроводниковые соединения обладают областью гомогенности, т. е. способны растворять в себе любой из двух компонентов сверх стехиометрического состава или, образно говоря, «растворять» третий компонент — вакансии. Отклонения от стехиометрического состава влияют на электрофизические свойства соединения. Поэтому для стабильного выращивания кристаллов с заданными свойствами необходимо получение кристаллов соединений заданного состава.

Последняя задача трудно выполнима, если неизвестна $P_{\text{дис}}$ — T — X -диаграмма соот-

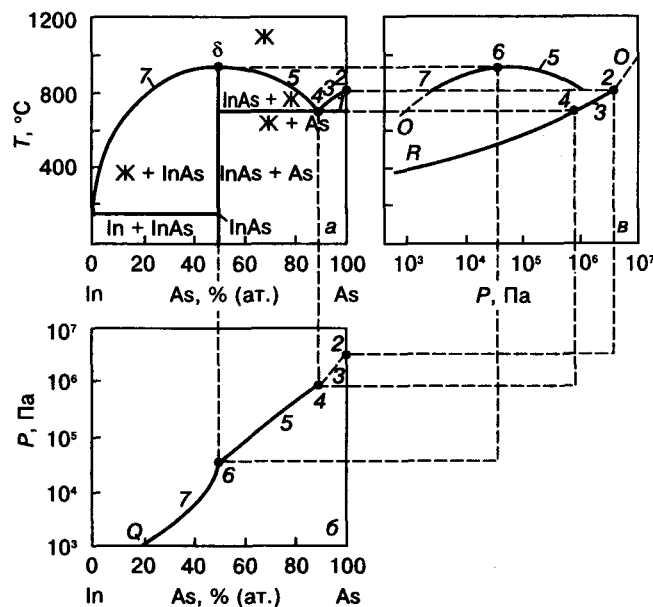


Рис. 12.9. $(T-X)_P$ -сечение (а) и P — X - (б) и P — T -проекция (в) диаграммы системы In — As , построенной в координатах $P_{\text{дис}}$ — T — X .

Точки на проекциях соответствуют равновесию между фазами: 2 — $\text{As}_{\text{тв}} \rightleftharpoons \text{As}_{\text{ж}} \rightleftharpoons \text{As}_{\text{н}}$; 4 — эвтектика, $\mathcal{J} \rightleftharpoons \text{InAs}_{\text{тв}} + \text{As}_{\text{тв}} + \text{As}_{\text{н}}$; 6 — $\text{InAs} \rightleftharpoons \mathcal{J}' \rightleftharpoons \text{As}_{\text{н}}$; 7 — $\text{InAs} \rightleftharpoons \mathcal{J}'' \rightleftharpoons \text{As}_{\text{н}}$; $\mathcal{J}'$ и $\mathcal{J}''$ — составы жидкого раствора с избытком (против стехиометрического состава) мышьяка и индия соответственно

ветствующей системы. Это связано с тем, что летучесть компонентов, слагающих соединение, может приводить к образованию в соединении вакансий в катионной и анионной подрешетках, причем в общем случае в избытке будут вакансии того компонента, давление диссоциации которого больше. При этом возникает раствор вычитания и в избытке против стехиометрического состава соединения находится компонент, энергия диссоциации которого меньше.

В ряде соединений вакансии создают акцепторные или донорные уровни, влияя на электрофизические свойства (см. гл. 4). Количество и положение уровней зависят от природы элемента, замененного вакансией, состава соединений и др. Энергия образования вакансий в соединениях в позициях А и В не бывает одинаковой, поэтому концентрация вакансий V_A и V_B также различна, а это часто приводит к тому, что область гомогенности соединения оказывается несимметричной относительно стехиометрического состава. Для таких соединений максимум температуры плавления часто не соответствует стехиометрическому составу, т. е. соединение характеризуется смещенной стехиометрией.

Предотвратить изменение состава соединения при его получении вследствие летучести того или иного компонента можно, если выращивать соединение из расплава или раствора при внешнем давлении летучего компонента, равном давлению диссоциации при температуре выращивания. Эти условия и выбирают с помощью диаграммы $P_{\text{дис}}-T-X$.

В качестве примера рассмотрим получение соединения InAs в двухтемпературной схеме. В печи создаются две температурные зоны. Одна зона имеет температуру T_1 , равную температуре кристаллизации соединения. В эту зону помещают лодочку, которая содержит расплав, отвечающий составу соединения. Зона T_1 связана со второй зоной, куда помещают чистый летучий компонент. Температуру T_2 в этой зоне поддерживают равной температуре, при которой давление диссоциации летучего компонента в чистом виде соот-

ветствует давлению диссоциации этого компонента в соединении при температуре T_1 . В результате в первой зоне давление паров летучего компонента над соединением равно его парциальному давлению диссоциации в соединении, что предотвращает улет этого компонента из расплава и обеспечивает кристаллизацию соединения заданного состава.

На рис. 12.10 показана рассчитанная¹ по экспериментальным данным P – T -проекция P – T – X -диаграммы системы Ga-As , построенная в координатах $\ln P_{\text{As}_2} - 10^3/T$. Вели-

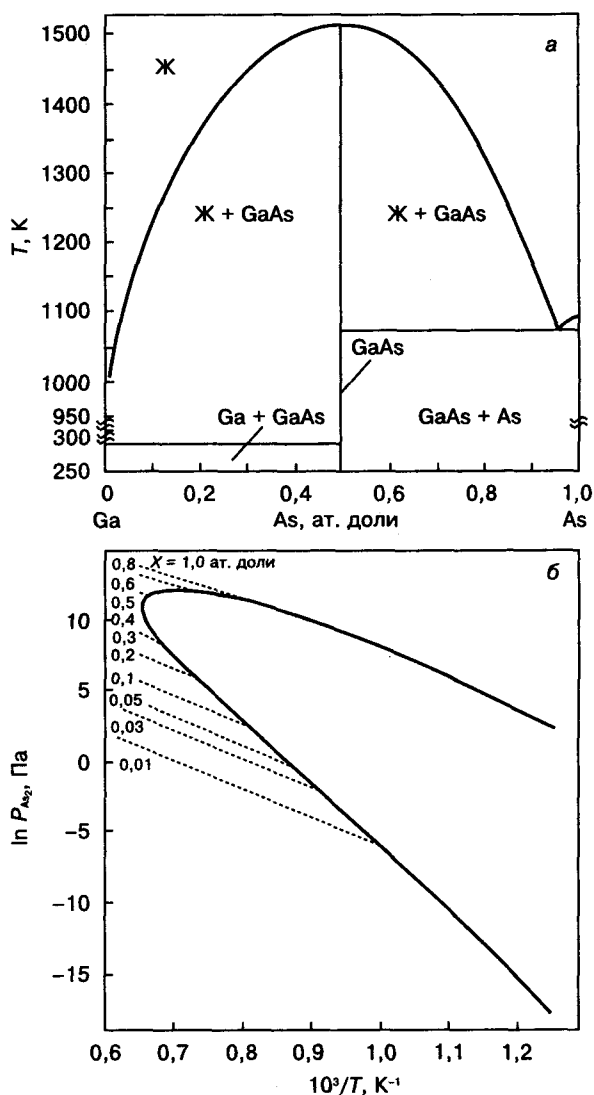


Рис. 12.10. Сечение T – X (а) и проекция $\ln P_{\text{As}_2} - 10^3/T$ (б) диаграммы Ga-As , построенной в координатах $P_{\text{дис}}-T-X$

¹ Давыдов А. В., Зломанов В. П. // Неорг. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 325–332.

чина P на проекции представляет собой рассчитанное парциальное давление паров As_2 (связано это с тем, что паровая фаза в системе Ga—As состоит преимущественно из молекул As_2 и As_4). Сплошные линии на проекции отвечают трехфазным равновесиям: $GaAs(As) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Пар$ и $GaAs(Ga) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Пар$, а пунктирные — двухфазным равновесиям $Ж \rightleftharpoons Пар$ (цифрами указаны составы расплавов в атомных долях As).

Данные по значениям упругости пара As_2 при разных температурах используют при расчете области гомогенности на основе арсенида галлия.

На рис. 12.11¹ представлена P — T —проекция P — T — X -диаграммы Pb—S, которая построена в координатах $\lg P_{S_2} - 10^3/T$. P_{S_2} характеризует парциальное давление паров серы, состоящих преимущественно из молекул S_2 . Сплошная линия описывает трехфазные равновесия $PbS(Pb) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Пар$ и $PbS(S) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Пар$. На проекцию $\lg P_{S_2} - 10^3/T$ нанесены изоконцентрационные линии, описывающие двухфазные равновесия $PbS(Pb) \rightleftharpoons Пар$ и $PbS(S) \rightleftharpoons Пар$. На них указаны из-

быточные против стехиометрического состава соединения концентрации свинца (n -тип электропроводности) и серы (p -тип электропроводности), равновесные при данных значениях температуры и давления паров серы.

Линия FG ($n = p$) соответствует значениям температуры и давления P_{S_2} , при которых твердая фаза имеет строго стехиометрический состав. Она пересекает трехфазную линию при температуре плавления соединения стехиометрического состава. Эта температура (1350 К) ниже максимальной температуры плавления (см. рис. 12.11), соответствующей сплаву с избытком свинца (по сравнению с формульным составом), равным $6 \cdot 10^{18}$ ат./см³. Таким образом, PbS является соединением со смещенной стехиометрией. Видна резкая зависимость состава кристалла от парциального давления паров летучего компонента.

Характерно, что в области высоких температур все кривые, описывающие $\lg P_{S_2} = f(T)$ для разных составов, приближаются к линии, где $n = p$. Этим объясняется трудность получения сплава заданного состава при кристаллизации, проходящей при высоких тем-

пературах. Поскольку кривые парциального давления для разных составов близки, небольшие случайные отклонения давления паров летучего компонента могут привести к ощутимому изменению состава твердой фазы. Если же выращенный кристалл подвергнуть длительному отжигу при более низких температурах и при необходимом давлении паров серы, то состав кристалла можно довести до заданного. Этим пользуются на практике.

* * *

Несколько слов в завершение изложения материала раздела «Фазовые равновесия в полупроводниковых, диэлектрических и металлических системах». Исследования фазовых равнове-

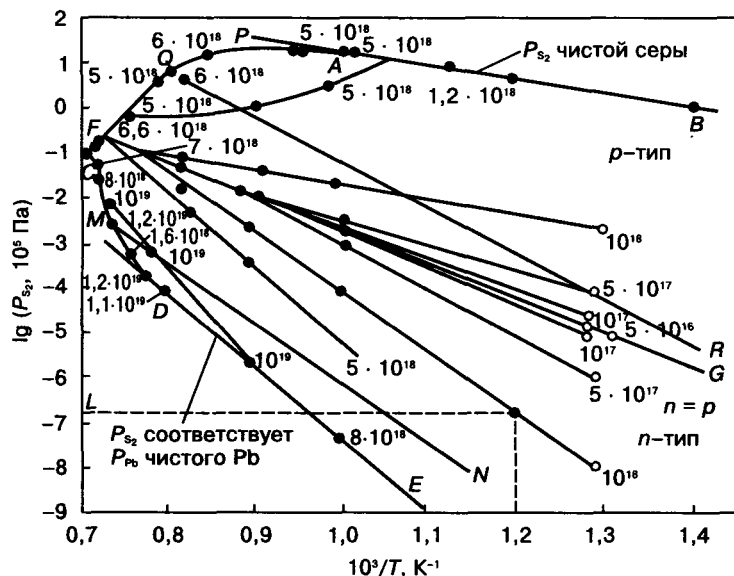


Рис. 12.11. Проекция $\lg P_{S_2} - 10^3/T$ диаграммы системы Pb—S, построенной в координатах $P_{дис} - T - X$. Линия $BAFCDE$ отвечает давлению серы P_{S_2} в условиях трехфазного равновесия γ -PbS—Ж—Пар; QR — температурная зависимость давления молекул PbS (газ); FG — температурная зависимость давления серы (P_{S_2}) для PbS стехиометрического состава; C — максимальная температура плавления γ -PbS

¹ Новоселова А. В., Зломанов В. П., Карбанов С. Г. и др. // In: Progress in Solid State Chemistry. — Oxford: Pergamon Press, 1975. — P. 85.

сий и фазовых превращений в различных одно- и многокомпонентных системах интенсивно велись и ведутся в промышленно развитых странах. Их результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение: они широко используются при создании новых материалов и разработке процессов их получения. В частности, как одна из основ материаловедения формируются банки данных, содержащие уже построенные фазовые диаграммы тех или иных классов веществ. Получили убедительное подтверждение слова основоположника физико-химического анализа академика Н. С. Курнакова о том, что на основе фазовых диаграмм создан международный

научный язык, аналогичный языку химических формул. Этот язык, как и положено, имеет свою азбуку (в рамках геометрической термодинамики), основанную на правиле фаз.

В дальнейшем помимо исследований фазовых равновесий и фазовых превращений в макромасштабе получают, по-видимому, широкое развитие исследования по детальному изучению фазовых равновесий и фазовых превращений на атомном и молекулярном уровне, в том числе для описания фазовых равновесий в системах, состоящих из нанофаз. Анализ показывает, что для их описания целесообразно совместное использование языка как химических формул, так и фазовых диаграмм.

Контрольные вопросы и задачи к третьему разделу

- Предложите способ получения из образца PbS с концентрацией электронов $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, образца PbS с концентрацией дырок 10^{18} см^{-3} , не используя при этом легирование третьим компонентом.
- Почему для выращивания совершенных монокристаллов кремния, как и других алмазоподобных фаз, преимущественно используют бесконтейнерные способы кристаллизации, например метод Чохральского?
- Как изменится значение коэффициента распределения примеси (при $K_0 < 1$ и $K_0 > 1$) при возрастании скорости роста кристалла вследствие увеличения переохлаждения расплава?
- Германий содержит в одинаковых концентрациях фоновые (вредные) примеси меди ($K_{0\text{Cu}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$) и олова ($K_{0\text{Sn}} = 2 \cdot 10^{-2}$). Перед получением из такого материала совершенного монокристалла по методу Чохральского его подвергают зонной плавке для понижения в германии концентрации олова и меди на несколько порядков. Какая из названных примесей потребует меньшего числа проходов зонной плавки?
- Определите энтропии плавления $\Delta S_{\text{пл}}$ железа, вольфрама, кремния, германия и теллура и сопоставьте полученные значения с характером изменения химических связей этих веществ при плавлении.
- Нарисуйте элементарную ячейку твердого раствора, содержащего 50 % (ат.) Ge и 50 % (ат.) Si, в двух случаях: при наличии ($\eta = 1$) и отсутствии ($\eta = 0$) ближнего порядка.
- Нарисуйте элементарную ячейку твердого раствора $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ для двух случаев: $\sigma = 1$ и 0.
- Ниже приведены значения равновесных коэффициентов распределения в кремнии ряда элемен-

тов: $K_{0\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-4}$, $K_{0\text{Zn}} = 1 \cdot 10^{-5}$, $K_{0\text{Al}} = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_{0\text{B}} = 8 \cdot 10^{-1}$, $K_{0\text{Sb}} = 2,3 \cdot 10^{-3}$. Существует ли корреляционная связь между значением K_0 и максимальной (предельной) растворимостью этих элементов в кремнии?

- Необходимо вырастить монокристалл антимонида индия, легированный германием, с постоянным отношением $\text{In} : \text{Sb} = 1 : 1$. На каком вертикальном разрезе системы $\text{In}-\text{Sb}-\text{Ge}$ следует выбрать состав расплава (раствора) для выращивания монокристалла?
- Опишите фазовые превращения при кристаллизации сплавов системы $\text{In}-\text{Sb}$ (см. Приложение 2, рис. 45) составов, % (ат.): 70In–30Sb; 50In–50Sb; 70Sb–30In. Опишите структурные составляющие этих сплавов при комнатной температуре.
- Опишите фазовые превращения при кристаллизации сплавов системы $\text{Fe}-\text{C}$: доэвтектоидной, эвтектоидной и заэвтектоидной сталей. Опишите структурные составляющие этих сплавов при комнатной температуре.
- Выведите правило фаз для физико-химической системы, помещенной во внешнюю среду, параметрами которой являются T , P , E (где E — напряженность электрического поля).
- Системы $\text{Si}-\text{Cu}$, $\text{Si}-\text{Al}$ и $\text{Si}-\text{P}$ характеризуются ретроградным солидусом (см. Приложение 2, рис. 15, 8 и 9 соответственно). Для сплавов какой из систем $\Omega_{\text{Si-лег.лр}}^{\text{r}}$ больше?
- Рассмотрите изменение изотерм, описывающих концентрационную зависимость изобарно-изотермного потенциала фаз в двойной системе с перитектическим превращением: а) при температуре выше температуры перитектического превраще-

ния; б) при температуре перитектического превращения; в) при температуре ниже температуры перитектического превращения.

15. Тройная система $A-B-C$ состоит из следующих двойных систем: системы $A-C$ с непрерывным рядом твердых и жидких растворов; системы $A-B$ с перитектическим превращением (координаты невариантных точек: $\alpha_1 = 60\%$ (ат.) B , $\beta_1 = 80\%$ (ат.) B и $\mathcal{K}_{p1} = 40\%$ (ат.) B); системы $B-C$ с перитектическим превращением (координаты невариантных точек: $\beta_2 = 15\%$ (ат.) C (β_2 — твердый раствор на основе компонента B); $\gamma_2 = 65\%$ (ат.) (γ_2 — твердый раствор на основе компонента C); $\mathcal{K}_{p2} = 80\%$ (ат.) C ($\mathcal{K}_{p2}$ — состав жидкой фазы).

Постройте изотермический разрез при $T_{p1} > T > T_{p2}$ и опишите строение фазовых областей. Постройте политермический разрез между компонентом B и сплавом, лежащим на стороне $A-C$, и опишите строение фазовых областей.

16. Постройте $P-T$ -проекцию двухкомпонентной фазовой диаграммы системы $A-B$, в которой образуется одно конгруэнтно плавящееся соединение AB с двухсторонней областью гомогенности. Соединение AB и компонент B обладают высоким давлением насыщенного пара. На $P-T$ -проекцию нанесите линии трехфазных равновесий.

17. Постройте фазовую диаграмму двухкомпонентной системы $A-B$ для случая, когда равновесные коэффициенты распределения компонента B в компоненте A (K_{0B}) и компонента A в компоненте B (K_{0A}) меньше 1.

18. Нарисуйте схематично область выделения твердых растворов на основе германия в системе $In-Ge-Sb$. Рассмотрите кристаллизацию двух сплавов, составы которых лежат в указанной области, при этом состав одного из них расположен на разрезе $Ge-InSb$, а состав второго — внутри частной диаграммы $In-InSb-Ge$. Нарисуйте кривые охлаждения и рассмотрите структурные составляющие сплавов при комнатной температуре.

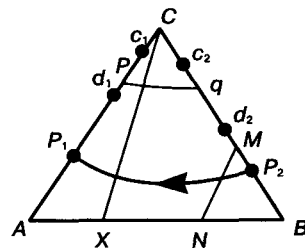
19. Сформулируйте правила построения изотермических и политермических разрезов тройных фазовых диаграмм конденсированных систем.

- 1) Запишите уравнения дивариантных, моновариантных и невариантных равновесий в частной системе $InSb-Sb-Si$, постройте политермический разрез $X-Z$ и изотермические разрезы при $T = T_1$ и T_2 ($T_{e1} < T_1 < T_{e3} < T_{e2} < T_{e5}$; $T_2 < T_{e1}$).

- 2) Постройте политермические разрезы $P-Q$ и $T-F$ в системе $In-Sb-Si$.

20. Ширина запрещенной зоны (E_g) при $T = 300$ К в соединениях $InSb(In)$ и $PbS(Pb)$, содержащих избыток против стехиометрического соотношения компонентов—катионов, равна 0,18 и 0,4 эВ соответственно. Объясните причину того, что, несмотря на большую величину E_g , концентрация электронов при $T = 300$ К в $PbS(Pb)$ равна 10^{18} см $^{-3}$, а в $InSb(In)$ — $2 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$.

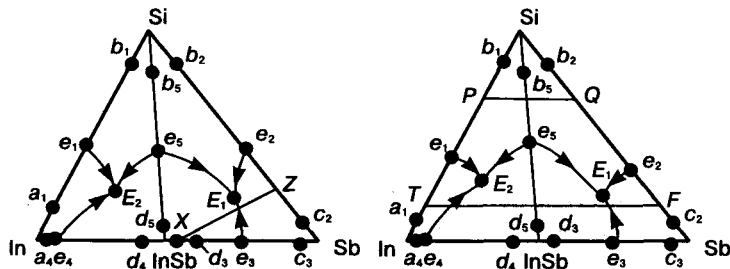
21. Сформулируйте принцип соответствия. Рассмотрите дивариантные и моновариантные равновесия, которые реализуются в системе $A-B-C$, и постройте изотермический разрез при температуре T_1 ($T_{p1} < T_1 < T_{p2}$), лучевой разрез $C-X$ и политермические разрезы $M-N$ и $P-q$.



22. Твердые растворы алюминия в германии и индия в германии являются регулярными, при этом максимальная растворимость алюминия превышает максимальную растворимость индия. Оцените (качественно), Ω^T какого из этих растворов будет больше (по модулю).

23. Для системы $Ge-Sb$ постройте (качественно) изотермы концентрационной зависимости изобарно-изотермного потенциала G для температур T_1, T_2, T_3 ; $T_e < T_1 < T_{InSb} < T_{Ge}$, $T_2 = T_e$ и $0 < T_3 < T_e$.

24. Дайте определение энтальпии смешения ($\Delta H_{см}$) и параметру взаимодействия (Ω_{AB}^T) регулярного раствора. Рассмотрите корреляционную связь между параметром взаимодействия растворенного вещества и его предельной (максимальной) растворимостью в растворителе. Оцените, фосфор или сурьма обладают большей предельной растворимостью в кремнии, если известно, что они образуют твердые растворы замещения в кремнии и их тетраэдрические радиусы равны $r_p = 0,110$ нм, $r_{sb} = 0,136$ нм, $r_{si} = 0,117$ нм.



Раздел четвертый

Структурные дефекты в твердых телах, примеси, диффузия, легирование: влияние на свойства

Глава 13

**Структурные дефекты в реальных моно-
и поликристаллических твердых телах,
их типы, источники образования, поведение,
влияние на свойства**

Глава 14

**Особенности поверхностных явлений
в полупроводниковых фазах**

Глава 15

**Примеси в полупроводниках
и диэлектриках**

Глава 16

**Диффузия в материалах
твердотельной электроники**

Глава 17

**Легирование полупроводников
с использованием ядерных реакций
и ионных пучков**

Структурные несовершенства (дефекты) разделены на равновесные и неравновесные.

Реальные твердые тела всегда содержат структурные несовершенства (дефекты), которые могут быть равновесными и неравновесными. Обязательным является наличие равновесных структурных дефектов в равновесных концентрациях. От остальных дефектов твердое тело может быть освобождено.

К равновесным дефектам могут быть отнесены и примеси. Примеси и равновесные структурные дефекты, «растворяясь» в твердом теле, образуют в нем растворы разных типов.

Неравновесные структурные дефекты влияют, иногда определяющим образом, на физические свойства и структурные особенности твердых тел.

Рассмотрены особенности строения и свойств поверхностных слоев полупроводниковых фаз.

Изложены представления о диффузии, играющей важнейшую роль в кинетике фазовых превращений и технологии твердотельной электроники, о механизмах диффузии и факторах, влияющих на них, о явлениях, сопутствующих диффузии.

Рассмотрены различные способы легирования полупроводниковых фаз.

Глава 13

СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В РЕАЛЬНЫХ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ, ИХ ТИПЫ, ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ, ПОВЕДЕНИЕ, ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА

§ 1. Общие понятия о типах дефектов

При анализе твердых тел, их структуры, состава и свойств, влияния на эти характеристики внешних воздействий, различных силовых полей следует различать идеальные и реальные твердые тела.

Под *идеальным кристаллом химического элемента* понимают монокристалл, состоящий только из собственных атомов, закономерным образом расположенных в узлах решетки.

Идеальным кристаллом соединения называют монокристалл, в котором атомы различных компонентов занимают узлы в своих подрешетках. Если в идеальном кристалле соединения часть узлов в одной из подрешеток не занята атомами, в соответствии с формулой соединения, то эти незанятые атомами узлы не являются дефектом. Примером такого соединения является In_2Te_3 , в котором $1/3$ тетраэдрических узлов в подрешетке индия не занята.

Все *реальные твердые тела* (монокристаллические и поликристаллические) в отличие от идеальных содержат так называемые структурные дефекты, типы, концентрация и поведение которых весьма многообразны и зависят от природы, условий получения материалов и характера внешних воздействий. Интерес к изучению этих дефектов и их ассоциаций обусловлен их существенным влиянием на структурно-чувствительные свойства (см. гл. 2), кинетику фазовых и структурных превращений, а также диффузионных процессов. Выяснение природы и поведения различных структурных дефектов является необходимым условием научно обоснованного управления структурно-чувствительными свойствами и процессами.

Успехи физики твердого тела и физического материаловедения, достигнутые, начиная с 40-х годов XX века, в решающей мере связаны с развитием представлений об атомной и электронной структуре дефектов. Подобные представления становятся все глубже, однако и в настоящее время многие детали, касающиеся природы и поведения структурных дефектов и их ассоциаций, остаются неясными. Это связано с многообразием типов дефектов и возможных вариантов их взаимодействия между собой и с примесями, а также с малыми размерами многих дефектов, затрудняющими непосредственное их наблюдение.

Большинство дефектов, созданных (генерируемых) внешним воздействием, термодинамически неустойчиво, а состояние системы в этом случае является возбужденным (неравновесным). Таким внешним воздействием может явиться температура, давление, облучение частицами и квантами высоких энергий, введение легирующих примесей, фазовый наклеп при полиморфных и других превращениях, механическое воздействие и др. Переход в равновесное состояние (релаксация) может проходить разными путями и, как правило, реализуется посредством ряда последовательных метастабильных состояний.

Дефекты одних типов, взаимодействуя (рекомбинируя) с дефектами того же или других типов, могут аннигилировать или образовывать новые ассоциации дефектов. Эти процессы сопровождаются уменьшением энергии системы.

Геометрическая классификация структурных дефектов базируется на числе направлений N_L , в которых нарушение периодического расположения атомов в решетке, вызванное данным дефектом, простирается на расстояния L , превышающие межатомные. Ис-

ходя из этого, различают следующие типы дефектов:

- 1) точечные (нульмерные, $N_L = 0$);
- 2) линейные (одномерные, $N_L = 1$);
- 3) поверхностные (двухмерные, $N_L = 2$);
- 4) объемные (трехмерные, $N_L = 3$).

§ 2. Точечные дефекты

Общие сведения. Для обозначения типа точечных дефектов используют определенную систему символов. Наиболее общепринятыми являются символы, состоящие из заглавной буквы и двух индексов: верхнего и нижнего. Заглавная буква означает тип дефекта, индекс внизу — его местоположение, индекс сверху — его электрическое состояние (примеры см. ниже).

Важной особенностью точечных дефектов в веществах с ковалентной и ионной связью, существенно влияющей на их поведение, является то, что они могут находиться в электрически нейтральном или ионизованном состоянии. Электрически активные (ионизованные) дефекты могут быть акцепторами (захватывают электрон) или донорами (отдают электрон).

В металлах электроны, образующие «электронный газ», притягиваясь или отталкиваясь от электрически активных дефектов, экранируют или нейтрализуют их. Поэтому дефекты акцепторного и донорного типов в металлах практически не обнаруживают своей электрической природы.

Вакансией (V) называют свободный узел решетки, который в идеальной решетке занят атомом. Например, в идеальной алмазной решетке из восьми тетраэдрических междоузлий атомами заняты только четыре. Однако остальные четыре междоузлия, хотя и не заняты атомами, не являются вакансиями. Аналогичным является рассмотренный выше пример с In_2Te_3 .

Вакансия возникает, если атом, расположенный в слое, прилегающем к поверхности или к дислокации, переходит на поверхность или в дислокацию. Освободившийся узел и есть вакансия. Такой дефект представляющий собой вакансию и атом на поверхности или в дислокации называют **дефектом Шоттки** (рис. 13.1).

Для элементарного вещества A символы вакансий V_A (или V_A^+), V_A^- , V_A^+ означают нейтральную, акцепторную и донорную вакансии соответственно, V_A^{2-} — акцепторную дважды ионизованную вакансию. Применительно к соединению типа AB символы V_A , V_A^- , V_B и V_B^+ — нейтральную и акцепторную вакансии в подрешетке A, нейтральную и донорную вакансии в подрешетке B соответственно.

Образование вакансий сопровождается возникновением вокруг них упругих локальных напряжений растяжения. Релаксация этих напряжений приводит к смещению атомов, окружающих вакансию, в направлении ее центра (рис. 13.2). При этом возникают локальные искажения решетки (**микронапряжения**) и уменьшается эффективный радиус вакансии. Расчеты показывают, что в алмазоподобных решетках эффективный радиус вакансии составляет примерно 0,8 ковалентного радиуса атома; в решетках с металлическими связями он меньше (примерно 0,5—0,6 радиуса атома). Поэтому вакансии приводят к уменьшению среднего периода решетки так же, как примеси замещения, атомный радиус которых меньше, чем у матрицы.

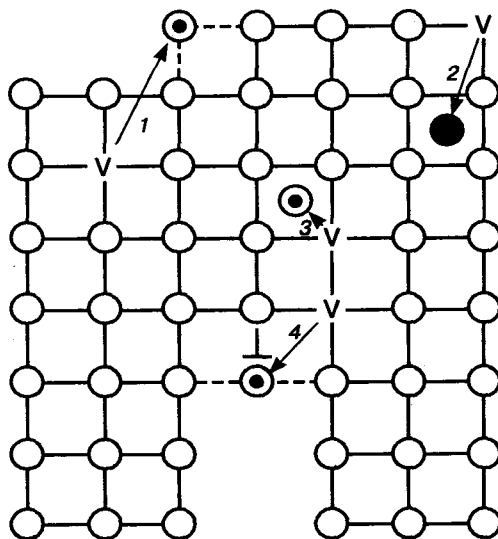


Рис. 13.1. Схема образования различных точечных дефектов:

1 — образование дефекта Шоттки за счет ухода атома на поверхность; 2 — образование междоузльного атома за счет ухода атома с поверхности; 3 — образование дефекта Френкеля; 4 — образование дефекта Шоттки за счет ухода атома в дислокацию; V — вакансия; $\odot$ — атом в новом положении; $\bullet$ — междоузльный атом

Межузельными атомами называют атомы (ионы), расположенные в межатомной поре (не в вакансии). Нейтральный атом A в междоузлии обозначают через A_i (или A_i^*), донорный — A_i^+ , дважды ионизованный — A_i^{2+} . Если необходимо подчеркнуть, какое междоузлие занято, например тетраэдрическое или октаэдрическое, применяют символы A_4 или A_6 соответственно. Символом V_i пользуются, если нужно обозначить свободное междоузлие.

В чистом виде межузельный атом образуется, если в междоузлие переходит атом из поверхностного слоя. Если же в междоузлие переходит атом в объеме кристалла, то образуется **пара Френкеля** — «вакансия + межузельный атом», связанные упругими силами. Если вакансии и межузельный атом удалены друг от друга на несколько межатомных расстояний ($\geq 6-10$), их упругим взаимодействием можно пренебречь: они перестают быть парой Френкеля (см. рис. 13.1).

Межузельный атом также вызывает локальные упругие искажения (микронапряжения) за счет симметричного смещения окружающих атомов в направлении от центра межузельного атома, т. е. наблюдается эффект сжатия, противоположный по знаку эффекту, вызываемому вакансией. В результате наличие межузельных атомов приводит к увеличению среднего периода решетки. В веществах с алмазоподобной решеткой эффект от увеличения периода решетки собственным межузельным атомом больше, чем эффект от уменьшения периода решетки вакансией. Потому образование дефекта Френкеля сопровождается небольшим увеличением периода решетки матрицы. Это важно учитывать при изучении природы точечных дефектов в полупроводниках.

Большой объем междоузлий в алмазоподобных веществах по сравнению с компактными металлами приводит к тому, что в кремнии и ряде других полупроводников с алмазоподобной решеткой межузель-

ные позиции могут занимать атомы многих веществ, в том числе при высоких температурах и собственные атомы данного вещества, что никогда не имеет места в металлах. С понижением температуры растворимость собственных межузельных атомов, так же как и вакансий, уменьшается, и раствор становится пересыщенным межузельными атомами растворителя и вакансиями.

Антиструктурным дефектом называют точечный дефект, встречающийся в соединениях, когда атом одного из компонентов соединения, например A , занимает узел не в своей подрешетке, а в подрешетке другого компонента соединения — B (его символ A_B).

Точечные дефекты, не связанные с наличием примесей, называют **собственными**; связанные с наличием примесей — **примесными**.

Атомы примесей вызывают упругие смещения окружающих атомов матрицы (см. рис. 13.2) потому, что их размеры всегда отличаются от размеров атомов матрицы (при растворении по принципу замещения) или междоузлия, в которое они внедряются (при растворении по принципу внедрения). Поэтому средний период решетки матрицы в случае растворов внедрения всегда увеличива-

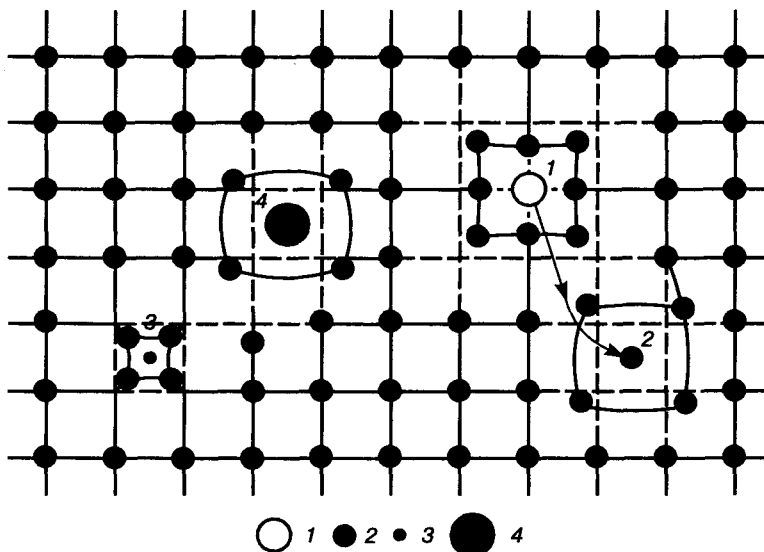


Рис. 13.2. Схема упругих смещений, вызываемых точечными дефектами:
1 — вакансия; 2 — собственный межузельный атом; 3, 4 — атомы примесей внедрения, размер которых соответственно меньше и больше размера атома растворителя

ется с повышением концентрации примеси. В случае растворов замещения он увеличивается, если радиус атома примеси $R_{\text{пр}}$ больше радиуса атома матрицы $R_{\text{матр}}$, и уменьшается, если $R_{\text{пр}}$ меньше $R_{\text{матр}}$. Обозначают атом примеси в общем случае символом F , а в конкретных случаях — соответствующим химическим символом. Символы F_A^* и F_A^- ; F_B^* и F_B^- ; F_i^* означают соответственно нейтральный и ионизованный (акцептор) атом примеси в позиции атома матрицы A , нейтральный и ионизованный (донор) атом примеси в позиции атома матрицы B , нейтральный атом примеси в междоузлии.

Термодинамика точечных дефектов. Образование любых точечных (как и других) несовершенств требует затраты энергии, величина которой зависит от ряда факторов (тип несовершенства, его размеры, химическая природа и атомная структура вещества и др.). В результате энтальпия H любого реального кристалла (системы), содержащего несовершенство, больше, чем идеального.

Для простейшего случая образования дефекта Шотки ($V + A_s$) вследствие ухода атома на поверхность кристалла реакция процесса может быть записана в следующем виде:



Здесь A_s^* — нейтральный атом на поверхности кристалла; ΔH_V — прирост энтальпии кристалла (работа, которую надо затратить на образование одной вакансии). При этом один из атомов, бывших на поверхности, оказывается под атомом A_s^* , т. е. в результате число атомов A в своих узлах в объеме A_A^* и число атомов на поверхности A_s^* остаются неизменными.

По закону действующих масс, константа равновесия такой реакции равна

$$K'_V = \frac{[V_A^*][A_s^*]}{[A_A^*]}, \quad (13.2)$$

но, как было отмечено выше, $[A_A^*]$ и $[A_s^*]$ являются постоянными величинами. Введем $K'_V = [A_A^*]/[A_s^*]$.

Отсюда

$$K'_V = \frac{[V_A^*]}{K''_V} \text{ или } [V_A^*] = K_V, \quad (13.3)$$

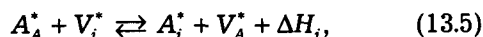
где K_V — константа реакции, определяемая уравнением

$$K_V = K_{V_0} \exp\left(-\frac{\Delta H_V}{kT}\right). \quad (13.4)$$

Здесь k — постоянная Больцмана; T — температура, К; $K_{V_0} = K'_V K''_V$ — константа равновесия без учета температурной зависимости.

Зависимости (13.3) и (13.4) означают, что концентрация вакансий для данного вещества при данной температуре является величиной постоянной, а температурная зависимость этой концентрации подчиняется экспоненциальному закону (типа закона Аррениуса) с энергией активации, равной ΔH_V .

Аналогичный вывод может быть сделан и для концентрации междоузельных атомов $[A_i^*]$:



где ΔH_i — прирост энтальпии за счет перевода одного атома из узла в междоузлие. Для этой реакции константа равновесия имеет вид

$$K_i = \frac{[A_i^*][V_A^*]}{[A_A^*][V_i^*]}. \quad (13.6)$$

Учитывая равенство (13.3) и пренебрегая отличием $[V_i^*]$ и $[V_A^*]$ от единицы из-за малой концентрации междоузельных атомов, получим

$$[A_i^*] = K_i. \quad (13.7)$$

Константа этой реакции равна

$$K_i = K_{i_0} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{kT}\right), \quad (13.8)$$

где K_{i_0} — константа равновесия без учета температурной зависимости.

Иначе говоря, концентрация нейтральных междоузельных атомов для данного вещества при данной температуре также является постоянной величиной. Следовательно, температурная зависимость этой концентрации

также подчиняется закону Аррениуса с энергией активации, равной ΔH_i .

Ясно, что чем больше энергия ΔH_v и ΔH_i , тем меньше соответственно концентрация равновесных нейтральных вакансий и межузельных атомов при данной температуре. Реальные значения ΔH_v и ΔH_i приведены ниже.

На первый взгляд, равновесность концентраций $[V_A^*]$ и $[A_A^*]$ противоречит тому факту, что энтальпия системы увеличивается при образовании вакансий и межузельных атомов. Но это противоречие снимается, если учесть, что одновременно возрастает и энтропия системы, а термодинамическая стабильность системы определяется не минимумом энтальпии, а минимумом термодинамического (изобарно-изотермического) потенциала Гиббса G , т. е. изменение системы сопровождается увеличением ее стабильности, если $\Delta G = \Delta H_v - T\Delta S$ будет величиной отрицательной ($\Delta G < 0$). Это возможно при условии, что вклад энтропии окажется большим, чем вклад энтальпии.

Ясно, что роль энтропии может проявиться только при повышенных температурах, так как с понижением температуры произведение $T\Delta S$ стремится к нулю. Наличие термодинамически равновесных (стабильных) несовершенств и связано с возрастанием энтропии при их введении.

Концентрационная зависимость ΔG не является монотонной вследствие разного характера зависимости энтальпии и энтропии от концентрации несовершенств и температуры. Рассмотрим эти зависимости подробнее.

Пусть кристалл содержит N узлов, в каждом из которых при 0 К расположен атом. При повышении температуры в результате тепловых флуктуаций возникает n вакансий (n дефектов Шотки). Общее число узлов теперь составит $(N + n)$. За счет образования n вакансий энтальпия кристалла возрастает на величину $n\Delta H_v$. Изменяется также энтропия смешения $\Delta S_{см}$ и колебательная энтропия $\Delta S_{кол}$. В соответствии с этим значение G изменится на величину

$$\Delta G = n\Delta H_v - T(\Delta S_{см} + n\Delta S_{кол}). \quad (13.9)$$

Изменения энтропии смешения и колебания равны

$$\Delta S_{см} = k \ln (W'/W);$$

$$\Delta S_{кол} = \ln (v_0 / v'),$$

где W' , W — вероятность состояний при наличии и отсутствии несовершенств (вакансий) соответственно; v_0 , v' — частота колебаний атомов в отсутствие и при наличии соседней вакансии.

При $v' < v_0$ значение $\Delta S_{кол} > 0$ и наоборот. В реальных условиях, как правило, $v' < v_0$. Это одна из причин существования равновесных вакансий.

В идеальном кристалле $W = 1$. Тогда при наличии вакансий, используя приближение Стирлинга, можно определить величину $\Delta S_{см}$:

$$\begin{aligned} \Delta S_{см} &= k \ln W' = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} = \\ &= -k \left(N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{N+n} \right). \end{aligned} \quad (13.10)$$

Отсюда ΔG из (13.9) будет равно

$$\begin{aligned} \Delta G &= n(\Delta H_v - T\Delta S_{кол}) + \\ &+ kT \left(N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{N+n} \right). \end{aligned} \quad (13.11)$$

Величина ΔH_v при образовании вакансий всегда положительна так же, как и $\Delta S_{кол}$. Но абсолютная величина $S_{кол}$ в 6—8 раз меньше, чем ΔH_v .

Слагаемое $kT \left(N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{N+n} \right)$ максимально при $n = 0$ и с возрастанием n вначале убывает, а затем увеличивается.

На рис. 13.3 показано нормированное на единицу суммарное изменение термодинамического потенциала и отдельных его составляющих с увеличением концентрации вакансий. Видно, что вначале ΔG уменьшается вплоть до достижения равновесной концентрации вакансий n_p , а затем начинает расти. Величина n_p определяется из условия $\partial \Delta G / \partial n = 0$, следовательно,

$$\partial \left[n_p \Delta H_v - T \Delta S_{\text{кол}} + kT \left(N \ln \frac{N}{N + n_p} + n_p \ln \frac{n_p}{N + n_p} \right) \right] / \partial n = 0. \quad (13.12)$$

Из решения этого уравнения получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G}{\partial n} &= \Delta H_v - T \Delta S_{\text{кол}} + \\ &+ kT \ln \frac{n_p}{N + n_p} = 0, \end{aligned} \quad (13.13)$$

откуда доля равновесных термических вакансий равна

$$\begin{aligned} X_p &= \frac{n_p}{N + n_p} = \\ &= \exp \left(\frac{\Delta S_{\text{кол}}}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_v}{kT} \right). \end{aligned} \quad (13.14)$$

Если учесть, что $n_p \ll N$, и пренебречь ролью $\Delta S_{\text{кол}}$, то температурная зависимость равновесной концентрации термических вакансий примет вид

$$n_p = N \exp \left(- \frac{\Delta H_v}{kT} \right). \quad (13.15)$$

Таким образом, концентрация равновесных термических вакансий растет с повыше-

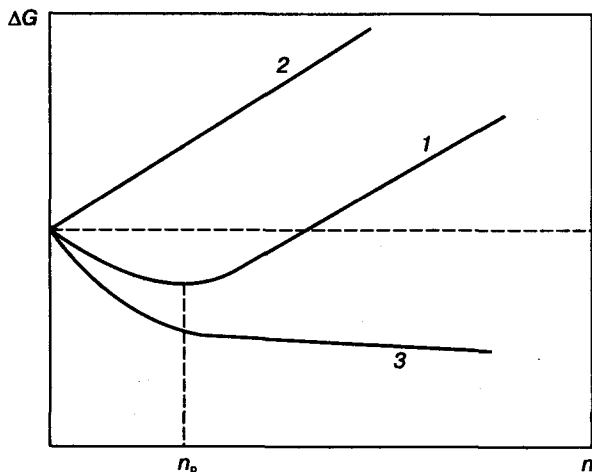


Рис. 13.3. Нормированное суммарное изменение термодинамического потенциала (1) и его составляющих (2, 3) с увеличением концентрации вакансий: 2 — энтальпия; 3 — конфигурационная энтропия

нием температуры и уменьшением энтальпии их образования по экспоненциальному закону. Изменение колебательной энтропии дополнительно немного облегчает образование вакансий.

Аналогичные рассуждения приводят к следующему выражению для равновесной концентрации межузельных атомов:

$$n_{ip} = N_i \exp \left(- \frac{\Delta H_i}{kT} \right), \quad (13.16)$$

где N_i — общее число междоузлий; ΔH_i — изменение энтальпии при переходе одного атома из узла в междоузлие.

Зная ΔH_v и ΔH_i , можно, используя выражения (13.15) и (13.16), оценить равновесные концентрации вакансий и межузельных атомов, пренебрегая вкладом колебательной энтропии.

Надежное определение ΔH_v и ΔH_i , однако, сопряжено со значительными затруднениями. До сих пор в литературе приводят заметно различающиеся значения этих величин, особенно ΔH_i . Наиболее близкими к истине представляются расчетные значения энтальпий образования вакансий ΔH_v и межузельных атомов ΔH_i , приведенные ниже:

	Si	Ge	Cu	Ag
ΔH_v^* , эВ	2,5—3,0	2,0—2,3	1,07	0,99
ΔH_i^* , эВ	3,0—4,0	2,5—3,0	6,0—8,0	6,0—8,0

Источником энергии (ΔH) для образования таких дефектов являются флуктуации тепловой энергии. Оценка предельных концентраций равновесных вакансий и межузельных атомов при температурах вблизи температур плавления дает следующие значения: для вакансий в кремнии и германии $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в сильнолегированных донорными примесями Si и Ge — до 10^{18} см^{-3} , в металлах — до 10^{18} см^{-3} ; для межузельных атомов в кремнии и германии — 10^{15} см^{-3} , в металлах — 10^{10} см^{-3} .

Таким образом, при высоких температурах (вблизи $T_{\text{пл}}$) в металлах, особенно максимально плотноупакованных, концентрация равновесных межузельных атомов на много порядков меньше, чем равновесных вакансий, тогда как в полупроводниковых фазах с алма-

зоподобной решеткой эти значения, видимо, близки по порядку величин. Сказанное выше позволяет сформулировать следующие положения.

Термодинамически равновесные точечные дефекты — такие дефекты, при наличии которых энергия системы меньше, чем в их отсутствие. Это уменьшение осуществляется за счет увеличения энтропии. Термодинамически равновесными могут быть только дефекты, энергия (энтальпия) образования которых может быть обеспечена флуктуациями тепловой энергии системы. (Важный вопрос об энергии миграции вакансий рассмотрен в главе о диффузии).

Ионизация точечных дефектов в элементарных полупроводниках. В отличие от металлов, в полупроводниках и диэлектриках точечные дефекты часто переходят в полностью или частично ионизованное (электрически активное) состояние. В результате эти точечные дефекты становятся поставщиками носителей заряда и создают в запрещенной зоне дополнительные энергетические уровни. Подобные уровни играют роль эффективных центров рекомбинации, снижающих время жизни неравновесных носителей заряда. Они также могут изменять концентрацию носителей вследствие образования комплексов с ионами примесей.

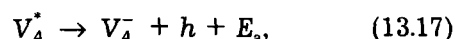
Однозначные представления о механизме ионизации, положении и числе энергетических уровней, создаваемых различными собственными точечными дефектами и комплексами, во многих материалах еще отсутствуют. Это может быть связано с тем, что в реальных кристаллах дефекты, как правило, присутствуют не в чистом виде, а в виде разнообразных комплексов, в состав которых входят собственные точечные дефекты и разные примеси, конкретные зарядовые состояния которых зависят от многих факторов. Простейшая схема ионизации вакансий сводится к тому, что их наличие приводит к образованию **оборванных связей**. Если при отсутствии вакансий каждый атом отдает на связь с каждым соседним атомом по одному электрону, в результате чего и возникают парные связи, то при наличии вакансии у окружающих ато-

мов возникает дефицит электрона для образования парной связи.

Стабильными зарядовыми состояниями вакансий в кремнии р-типа проводимости являются V^{2+} и V^+ , а в сильнолегированном кремнии n-типа — V^{2-} , т. е. в кремнии, легированном акцепторной примесью, вакансии ведут себя как донор, а в легированном донорной примесью — как акцептор.

Ниже приведены реакции ионизации точечных несовершенств (общий случай).

Уравнение реакции образования акцепторной вакансии имеет следующий вид:



где h — дырка в валентной зоне, образовавшаяся за счет захвата вакансией электрона; ΔE_a — энергия ионизации акцепторного уровня, вносимого в запрещенную зону акцепторной вакансией.

Константа равновесия такой реакции $K_V' = [V_A^-]p/[V_A^*]$. Поскольку для данного вещества при данной температуре количество неионизованных вакансий $[V_A^*]$ есть величина постоянная, то

$$K_{V^-} = [V_A^-]p. \quad (13.18)$$

Аналогично для случая образования донорных вакансий имеем

$$K_{V^+} = [V_A^+]n. \quad (13.19)$$

Таким образом, в отличие от неионизованных вакансий и точечных дефектов вообще, постоянной величиной (константой) в случае ионизованных вакансий при данной температуре является не их концентрация, а произведение концентраций одинаково заряженных несовершенств.

Ясно, что вероятность наличия ионизованных дефектов тем больше, чем меньше энергия ионизации соответствующего уровня: для V^- — чем ближе уровень к потолку валентной зоны, для V^+ — чем ближе он к дну зоны проводимости.

Значения энергии ионизации донорного уровня E_d (от дна зоны проводимости) для мо-

новакансий в Si и Ge составляют 0,15—0,30 и 0,50—0,75 эВ соответственно. Поэтому в германии при относительно низких температурах практически преобладают заряженные вакансии, тогда как в кремнии при низких температурах вакансии в основном нейтральны. Вблизи 1000 °С концентрации заряженных и нейтральных вакансий в Si и Ge примерно равны, и только при температурах выше 1200 °С преобладают заряженные вакансии.

Данные об электрическом поведении собственных межузельных атомов в кремнии и германии сводятся к следующему.

Собственные межузельные атомы могут находиться в разных зарядовых состояниях — нейтральном $i^{\cdot}$, акцепторном i^{-} и донорном i^{+} . Создаваемый ими глубокий донорный уровень расположен в нижней части запрещенной зоны. Так, в кремнии глубокий донорный уровень i^{+} находится на ~0,4 эВ выше потолка валентной зоны, а акцепторный — на 0,4 эВ ниже дна зоны проводимости, но размещение крупных акцепторных атомов в междоузлии затруднено из-за вызываемых ими искажений в кристаллической решетке.

Конкретный характер поведения межузельных атомов зависит от легирования. В собственных элементарных полупроводниках их межузельные атомы электрически нейтральны или очень редко ведут себя как доноры, а в легированных положительно ведут себя как акцепторы и отрицательно — как доноры.

К точечным дефектам в полупроводниках часто относят также носители заряда, участвующие в электропроводности — электроны и дырки.

Таким образом, в элементарном нелегированном полупроводнике в общем случае могут присутствовать, как минимум, шесть собственных видов точечных дефектов, если принять, что ионизованные вакансии могут быть только единожды ионизованными акцепторами, а межузельные атомы (из размерных соображений) соответственно — донорами. Это $V_A^{\cdot}$, V_A^{-} , $A_i^{\cdot}$, A_i^{+} , e и h . Условия равновесия этих несовершенств записываются так:

- 1) $np = K_i$; 2) $[V_A^{\cdot}] = K_V^{\cdot}$; 3) $[V_A^{-}]p = K_V^{-}$;
- 4) $[A_i^{\cdot}] = K_i$; 5) $[A_i^{+}] = K_i^{+}$;
- 6) $n + [V_A^{-}] = p + [A_i^{+}]$.

Шестое равенство отражает требования условия электронейтральности.

Значения констант равновесия K зависят только от температуры. Поэтому с помощью шести приведенных уравнений, зная соответствующие константы равновесия для каждой данной температуры и значения n и p , можно вычислить шесть неизвестных концентраций.

Так, полное решение для n имеет вид

$$n = \sqrt{K_1 \frac{K_1 + K_i^{+}}{K_1 + K_V^{-}}}. \quad (13.20)$$

Для оценки того, какой из возможных типов дефектов преобладает в данном интервале температур, необходимо определить температурную зависимость концентрации дефектов.

Рассмотрим схему такого расчета (по Креггеру) на упрощенном примере, когда единственным атомным дефектом являются вакансии (межузельных атомов нет). При этом из шести приведенных выше уравнений остаются четыре: 1, 2, 3 и 6.

Кроме того, температурный интервал (рис. 13.4) разделим условно на две области:

- низкотемпературную (слева), в пределах которой можно пренебречь концентрацией ионизованных вакансий; условие электронейтральности здесь принимает вид $n = p$;
- высокотемпературную, для которой условие электронейтральности записывается как $[V_A^{-}] = p$. (В реальных условиях переход от первой области ко второй должен быть плавным).

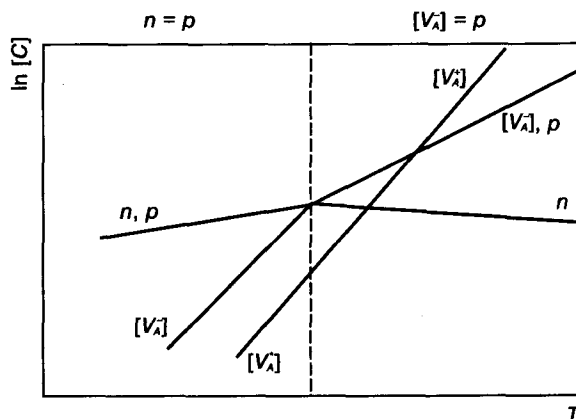


Рис. 13.4. Температурные зависимости концентраций вакансий, электронов и дырок

Уравнение (6) электронейтральности можно аппроксимировать для указанных двух крайних случаев следующим образом:

а) если $K_1 \gg K_V$, то $n = p = K_1^{1/2}$ и $[V_A^-] = K_V K_1^{-1/2}$; б) если $K_1 \ll K_V$, то $[V_A^-] = p = K_V^{1/2}$ и $n = K_1 K_V^{-1/2}$, т. е. концентрации не только неионизованных, но и ионизованных вакансий и электронов являются простыми функциями констант равновесия, зависящих от температуры. Для определения констант равновесия необходимо знать соответствующие значения энтропии и энтальпий. Если ΔH не зависит от температуры, то график, построенный в координатах «логарифм концентраций—обратная температура», имеет вид прямых линий. Для заряженных дефектов эта линейность справедлива до тех пор, пока условие электронейтральности аппроксимируется одинаково. Начиная с температур, когда справедливой становится другая аппроксимация, наклон линии $\ln C = f(1/T)$ изменится. Для неионизованных вакансий наклон линии при переходе из области $n = p$ в область $[V_A^-] = p$ не меняется, так как уравнение электронейтральности на них не распространяется (см. рис. 13.4).

На рис. 13.4 приведен график подобной зависимости, из которого видно, что в данном случае при низких температурах преобладают нейтральные вакансии, при высоких — дырки и электроны.

Рассмотренный пример заведомо упрощен тем, что в нем не учитывается наличие собственных межузельных атомов. Однако, как отмечено выше, в алмазоподобных решетках при температуре, близкой к температуре плавления, концентрация термодинамически равновесных межузельных атомов может достигать в кремнии и германии значений 10^{15} см^{-3} и более.

В связи с тем, что концентрация термодинамически равновесных вакансий и межузельных атомов очень резко (экспоненциально) зависит от температуры, то в процессе выращивания слитков подобных веществ с уменьшением температуры ниже температуры кристаллизации раствор оказывается пе-

ресыщенным собственными точечными дефектами. Как следствие, должен идти процесс выделения их из раствора (явление «распада» твердого раствора — см. гл. 21).

Особенности точечных несовершенств в соединениях. Набор возможных типов собственных точечных дефектов в соединениях, даже строго стехиометрического состава, значительно шире, чем в элементарных веществах. При отклонении же состава от стехиометрического в пределах области гомогенности появляются дополнительные типы собственных точечных дефектов уже не термического, а кристаллохимического происхождения, но они также являются термодинамически равновесными.

В соединениях стехиометрического состава кроме вакансий и межузельных атомов, как это наблюдается в элементарных веществах, могут встречаться еще и антиструктурные дефекты, но в виде парных комбинаций одиночных дефектов. В противном случае произойдет отклонение от стехиометрического состава¹.

Парные комбинации образуют девять основных типов собственного атомного разупорядочения, в том числе три симметричных и шесть асимметричных. Симметричные комбинации включают по паре дефектов одного типа:

- 1) разупорядочение по Шоттки, состоящее из пары вакансий $V_A + V_B$;
- 2) межузельное разупорядочение — $A_i + B_j$;
- 3) антиструктурное разупорядочение — $A_B + B_A$.

Асимметричные комбинации представляют собой пары несовершенств разных типов, но таких, при которых также сохраняется стехиометрическое соотношение компонентов соединения. К ним относятся комбинации следующих типов:

- 4) 1 и 2 ($V_A + A_i$); 7) 2 и 3 ($B_i + A_B$);
- 5) 1 и 2 ($V_B + B_j$); 8) 1 и 3 ($V_A + A_B$);
- 6) 2 и 3 ($A_i + B_A$); 9) 1 и 3 ($V_B + B_A$).

При отклонении от стехиометрии к перечисленным вариантам добавляются еще три возможных сочетания уже непарных несовер-

¹ Вероятность образования антиструктурных дефектов увеличивается с уменьшением доли ионной связи.

шенств. Так, при отклонении в сторону избытка A сверхстехиометрические атомы могут располагаться либо в междоузлиях A_i (раствор внедрения), либо в узлах подрешетки $B - A_B$ (раствор замещения), либо в узлах своей подрешетки, но при одновременном образовании вакансий в подрешетке (раствор вычитания).

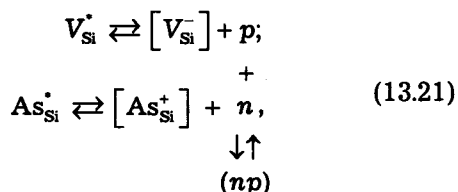
Возможен и четвертый более сложный случай: когда часть избыточного компонента растворяется по одному типу (например, внедрения), а другая — по другому (например, вычитания). Это случай наложения (суперпозиции) двух типов твердых растворов.

Какие из несовершенств реализуются в конкретном случае, зависит от термодинамических параметров — энтальпии и энтропии их образования. Энтальпии образования вакансий в соединениях $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ для разных подрешеток, как правило, различаются, о чем свидетельствуют данные, приведенные ниже:

	GaP	GaAs	GaSb	InP	InSb
ΔH_{V_A} , эВ	2,60	2,31	1,85	2,47	2,05
ΔH_{V_B} , эВ	2,86	2,31	2,33	1,87	2,05

Влияние легирующих примесей на концентрацию и тип собственных точечных дефектов играет важную практическую роль. Однако прогнозирование этого влияния затруднено и не всегда однозначно вследствие того, что оно осуществляется с учетом нескольких факторов, действующих часто в противоположных направлениях. Рассмотрим наиболее важные из них.

Обменное взаимодействие между носителями заряда, созданными примесными и собственными точечными дефектами — так называемое электронно-дырочное равновесие. При наличии акцепторных вакансий и ионизованной донорной примеси (например, мышьяка в кремнии) происходит частичная аннигиляция электронов и дырок (образование электронно-дырочных пар):



где (np) — концентрация недиссоциированных электронно-дырочных пар, тем большая, чем больше концентрация электронов и дырок и вероятность их встречи.

В этом случае оба равновесия в соответствии с принципом Ле-Шателье смещаются вправо, т. е. растет концентрация ионизованных вакансий и ионизованной примеси (электронно-дырочных пар). При наличии примеси другого знака соответствующим образом поменяется и направление изменения концентрации вакансий.

Такой ход рассуждения справедлив и в отношении ионизованных межузельных атомов.

Изменение энергии (энтальпии) образования вакансий за счет изменения знака и энергии микронапряжений, созданных в решетке матрицы атомами примеси. Растворенные атомы примеси, как отмечалось выше, создают в решетке матрицы локальные упругие микронапряжения вследствие разницы атомных радиусов примеси и матрицы. При $R_{\text{пр}} > R_{\text{матр}}$ вокруг атомов примеси возникают сжимающие напряжения. Выделения из раствора должны уменьшать ΔH_v и соответственно увеличивать равновесную концентрацию вакансий и уменьшать концентрацию межузельных атомов. При $R_{\text{пр}} < R_{\text{матр}}$ наблюдается обратный эффект.

Изменение энергии образования вакансий вблизи атома примеси может быть приближенно оценено по следующей зависимости:

$$\Delta H_e = \frac{6\pi(R_{\text{матр}} - R_{\text{пр}})^2 R_{\text{пр}}}{Z_k(1 + \alpha)K'}, \quad (13.22)$$

где $\alpha = \frac{(1 + \mu)\chi R_{\text{пр}}}{2(1 - \mu)\chi' R_{\text{матр}}}$; χ' и χ — коэффициенты сжимаемости веществ матрицы и примеси соответственно; μ , Z_k — коэффициент Пуассона и координационное число матрицы.

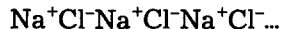
Образование твердых растворов неэквивалентных соединений и требование электронейтральности. Характерным примером роли этого фактора являются твердые растворы на основе ионных соединений, используемые, в частности, в качестве твердых электролитов.

При образовании твердых растворов между соединениями, характеризующимися формулами AB и CB_2 (например, $NaCl$ и $CaCl_2$) или AB_2 и CB (в частности, ZrO_2 и CaO) и т. д., возможно возникновение твердых растворов разных типов.

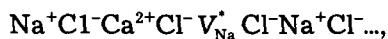
Рассмотрим в качестве конкретного примера легирование $NaCl$ молекулами $CaCl_2$. При этом двухвалентный Ca^{2+} замещает одновалентный Na^+ , один ион хлора Cl^- хлористого кальция — ион каменной соли. Второй ион Cl^- хлористого кальция может разместиться либо в междоузлии, либо заместить второй ион хлора каменной соли, но при этом неизбежно образование вакансии натрия.

Первый вариант энергетически маловероятен, так как в плотноупакованной решетке $NaCl$ внедрение в междоузлие иона Cl^- больших размеров вызовет значительные искажения. Поэтому реализуется второй, энергетически более выгодный вариант.

Схематически это можно представить следующим образом: вместо расположения



возникает



т. е. для соблюдения электронейтральности на каждую растворенную молекулу $CaCl_2$ возникает одна нейтральная вакансия натрия.

В рассмотренном случае происходит суперпозиция двух типов твердых растворов: замещения и вычитания. При этом твердый раствор может содержать 15—20 % и более молекул $CaCl_2$ и, следовательно, такое же количество вакансий в подрешетке хлора (аниона), т. е. 10^{20} — 10^{21} см⁻³.

При приложении электрического напряжения в таком сплаве ток будет реализоваться преимущественно в результате перемещения ионов в той подрешетке, которая содержит вакансии, т. е. в подрешетке Na . Вклад электронов и дырок (в зоне проводимости и валентной зоне соответственно), концентрация которых в этих диэлектрических соединениях составляет 10^{16} — 10^{17} см⁻³, будет незначителен.

Ассоциации точечных дефектов (комплексы). Состояние реального кристалла, в который внешним воздействием (см. ниже) были введены точечные дефекты, является возбужденным и термодинамически неравновесным. Переход в равновесное состояние, содержащее только термодинамически равновесную часть точечных дефектов, практически удается реализовать крайне редко, как правило, только частично, через ряд промежуточных метастабильных состояний, энергия которых меньше возбужденного, но больше идеального.

Вариантов метастабильных состояний много. Какое из них реализуется, зависит от состава, условий последующей обработки и других факторов.

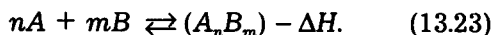
Одно из наиболее распространенных метастабильных состояний связано с образованием ассоциаций точечных дефектов (комплексов), энергия которых меньше суммы энергий одиночных дефектов, из которых сформирован данный ассоциат. При этом значение энтропии образования такого ассоциата тем больше, чем выше температура, причем значение энтропии выше в случае образования ассоциата из одиночных дефектов.

Наиболее важными движущими силами образования ассоциатов (кроме случая, когда они являются продуктами предраспадных процессов в пересыщенных твердых растворах) являются следующие:

- 1) упругое взаимодействие, вызванное разностью размеров атомов, входящих в дефекты, и атомов матрицы или размеров разных взаимодействующих дефектов;
- 2) кулоновское взаимодействие ионизованных дефектов разного знака между собой, а также с носителями заряда (электронами, дырками);
- 3) химическое взаимодействие точечных дефектов, характеризующихся высоким химическим сродством.

Упругое взаимодействие более слабое по абсолютной величине и менее дальнотящее, чем другие. Оно убывает пропорционально $1/r^2$, а кулоновское — пропорционально $1/r$, где r — расстояние между взаимодействующими частицами.

Реакцию образования ассоциатов (комплексов) можно записать как



Константа этой реакции равна

$$K = \frac{[A_nB_m]}{[A]^n[B]^m} = c \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (13.24)$$

где $c = \text{const}$.

Значения K и, следовательно, правой части уравнения являются для данных условий константой. Из этого вытекает, что концентрация комплексов $[A_nB_m]$ тем больше, чем выше концентрация одиночных компонентов комплекса в соответствующей степени. Физический смысл этого заключается в том, что чем выше концентрация одиночных атомов (дефектов), тем больше вероятность их встречи.

Примером образования ассоциации дефектов является образование бивакансий $V + V = 2V$;

$$K = \frac{[2V]}{[V]^2} = c \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right). \quad (13.25)$$

Концентрация бивакансий при низких температурах существенно ниже концентрации моновакансий, но в случае, когда моновакансии присутствуют в неравновесной концентрации, вероятность их встречи с повышением температуры вначале возрастает (роль энтропии еще мала), и энергетически становится выгодным процесс образования бивакансий. При этом прежде всего убывает энергия упругих искажений, так как упругие напряжения, создаваемые в решетке бивакансией, меньше суммы упругих напряжений, создаваемых двумя моновакансиями вследствие частичной релаксации напряжений. Кроме того, образование бивакансий сопровождается уменьшением числа оборванных связей. Все это вначале перекрывает роль энтропии. С дальнейшим повышением температуры роль энтропии по сравнению с энтальпией возрастает и становится преобладающей.

Комплексы могут быть нейтральными или ионизованными, что существенно влияет на их свойства. Комплексы принято обозначать

следующим образом: это взятые в круглые скобки символы компонентов комплекса с указанием их исходной электрической активности и активности комплекса (см. ниже).

Простейшим примером образования нейтральных комплексов в кремнии может служить захват неионизованных вакансий примесями IVB подгруппы с большим атомным радиусом — Sn, Ge, Si ($R_{\text{Sn}} > R_{\text{Ge}} > R_{\text{Si}}$), поэтому более выгоден комплекс $(\text{Sn}'V)^{\cdot}$.

Многие часто встречающиеся комплексы получили название «центров». Их обозначают определенными буквами, однако универсального подхода здесь нет, и поэтому в литературе иногда разные по природе комплексы в полупроводниках и диэлектриках обозначаются одинаковыми буквами.

Типичным комплексом в кремнии, обозначаемым в литературе как А-центр, является комплекс, образованный акцепторной вакансией и нейтральным межузельным кислородом: $(V-O)^{\cdot}$.

Движущей силой формирования подобных комплексов является упругое взаимодействие.

Акцепторные комплексы, образованные донорными элементами VB подгруппы и дважды ионизованными акцепторными вакансиями типа $(P - V^{2-})^{\cdot}$, получили название Е-центров (табл. 13.1).

Таблица 13.1. Характеристики образования Е-центров в кремнии

Тип комплекса	E , эВ	R_F , нм	$E_{\text{отж}}$, эВ	$T_{\text{отж}}$, К
$(P-V)^{\cdot}$	0,44	0,110	1,29	400
$(As-V)^{\cdot}$	0,42	0,118	1,07	400
$(Sb-V)^{\cdot}$	0,39	0,136	0,94	460

Обозначения: E — положение акцепторного уровня; R_F — тетраэдрический радиус примеси; $E_{\text{отж}}$, $T_{\text{отж}}$ — энергия активации и температура отжига (распада) комплексов.

Как следует из табл. 13.1, эффективность захвата вакансий примесными атомами VB подгруппы растет с увеличением тетраэдрического радиуса примеси. Очевидно, в данном случае происходит наложение кулоновского и упругого взаимодействий.

Акцепторный уровень Е-центра расположен вблизи середины запрещенной зоны.

В кремнии и германии, легированных кислородом, под влиянием химической ковалентной связи образуются нейтральные ассоциаты $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$. Комплекс пара полувакансий и атом кислорода представляет собой акцепторный К-центр, комплексы вакансия—атом замещения IVB подгруппы в кремнии часто являются донорами и т. д.

Количество возможных типов собственных точечных дефектов (без участия атомов примесей) велико, даже в случае элементарных веществ (см. ниже). Еще больше оно в случае соединений, особенно с учетом отклонения состава соединения от стехиометрического. Наличие примесей и многообразие возможных вариантов их взаимодействия с собственными точечными дефектами резко увеличивает число возможных типов точечных дефектов и делает не всегда надежным их установление.

Особый интерес представляют комплексы в щелочно-галогидных соединениях с участием электронов. С таким случаем связано формирование центров окраски — F-центров

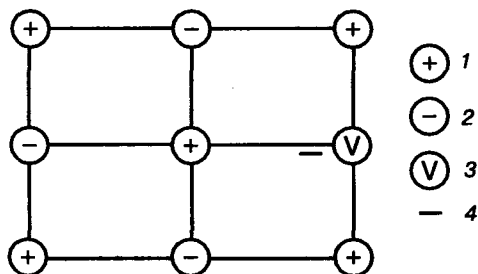


Рис. 13.5. Схема образования центров окраски (F-центров):
1 — катион; 2 — анион; 3 — вакансия; 4 — электрон

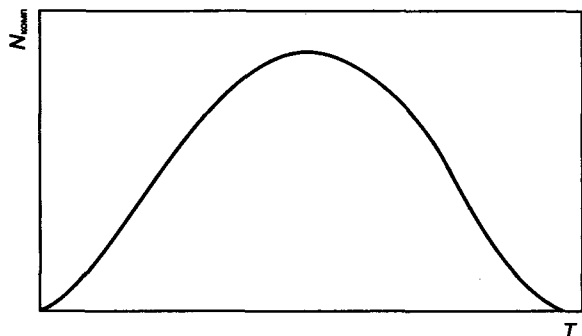


Рис. 13.6. Температурная зависимость концентрации комплексов

(Farbzentrum). В этих кристаллах F-центры возникают в результате локализации электрона вблизи вакантного акцепторного узла (рис. 13.5). Образуется вдвоенная или одиночная катионная вакансия с локализованным в этом месте электроном.

Такие центры формируются в щелочно-галогидных кристаллах под воздействием рентгеновских или γ -лучей, или света соответствующей области собственного поглощения. F-центры, возникающие при фотохимическом образовании, разрушаются при нагревании, как разрушается и большинство комплексов вообще.

Температурная зависимость концентрации комплексов имеет куполообразный вид (рис. 13.6). Наряду с тем, что образование комплексов понижает энтальпию системы, оно уменьшает и ее энтропию. Следовательно, исходя из зависимости $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, с повышением температуры роль энтальпии должна ослабляться и максимальная концентрация комплексов должна наблюдаться при $T \rightarrow 0$, т. е. восходящей ветви зависимости числа комплексов $N_{\text{компл}}$ от температуры не должно бы быть. Наличие восходящей ветви обусловлено тем, что при низких температурах подвижность дефектов и примесей такая низкая, что вероятность их встречи для образования комплекса ничтожно мала.

С повышением температуры растут подвижность компонентов комплекса, вероятность их встречи и образования самих комплексов. Максимум на кривой $N_{\text{компл}} = f(T)$ соответствует началу разрушения комплексов, которое наступает тогда, когда значение $T\Delta S$ превысит значение ΔH , которое тем больше, чем прочнее связь между компонентами комплекса. Поэтому при очень высоких значениях ΔH разрушение комплексов может не начаться вплоть до плавления матрицы.

Источники образования точечных несовершенств (ТН). К основным процессам и явлениям, вызывающим формирование ТН, относятся следующие.

1. Нагрев на высокие температуры (образующиеся при этом ТН называют термическими или тепловыми). ТН являются в этом случае термодинамически равновесными.

2. Отклонение состава соединений от стехиометрического.

3. Радиационное воздействие.

4. Пластическая деформация (пересечение движущихся дислокаций) и отжиг, вызывающий образование комплексов ТН материалов.

5. Встречная диффузия с разными парциальными коэффициентами диффузии (так называемый эффект Киркендалла, см. гл. 16).

При охлаждении равновесные при высоких температурах ТН становятся неравновесными, а раствор пересыщенным. В зависимости от наличия или отсутствия стоков (дислокации, малоугловые границы...) эти ТН ведут себя различно. Такой случай особенно характерен для кристаллов с ковалентными связями.

Возникающие при высоких температурах ТН представляют собой не только вакансии, но включают и собственные межузельные атомы. В процессе охлаждения пересыщенность раствора вакансиями и особенно межузельными атомами и его распад играют в полупроводниках очень важную роль.

Влияние точечных несовершенств на свойства материала. Наиболее заметно ТН влияют на электрофизические свойства. Иони-

зованные несовершенства изменяют концентрацию и знак носителей заряда, их подвижность, создают в запрещенной зоне дополнительные энергетические уровни — центры излучательной и безызлучательной рекомбинаций.

Роль вакансий как ускорителей процессов диффузии, фазовых превращений (распад пересыщенных твердых растворов, коагуляция дисперсных частиц второй фазы, см. гл. 22), процессов легирования крайне важна. Они повышают радиационную стойкость материала, ускоряют химико-термическую обработку (см. гл. 21), переползание дислокаций (см. ниже) и другие технологические процессы, связанные с диффузией.

§ 3. Линейные несовершенства (дислокации)

Под **дислокациями** понимают особый вид линейных несовершенств в кристаллической решетке, возникающих при нарушениях правильного чередования атомных плоскостей. Величина и характер этого нарушения, а также связанной с этим упругой энергии определяются вектором Бюргерса, физический смысл которого вытекает из понятия о так называемом контуре Бюргерса.

Вставим в решетку лишнюю полуплоскость $ABCD$ (рис. 13.7, а), край этой полуплоскости DC и есть ось (линия) простейшей (краевой) дислокации. Вектор полной краевой дислокации является трансляционным вектором. Он равен

$$\mathbf{b} = na\langle uvw \rangle, \quad (13.26)$$

где a — период решетки; n — целое число; $\langle uvw \rangle$ — символ кристаллографического направления вектора Бюргерса.

Проведем в одной из атомных плоскостей, перпендикулярных к оси дислокации, замкнутый контур $A-B-C-D-A$ (рис. 13.7, б), начав его из произвольного узла A и откладывая против часовой стрелки определенное число межатомных расстояний.

Если такой же контур, с таким же числом межатомных расстояний провести в ре-

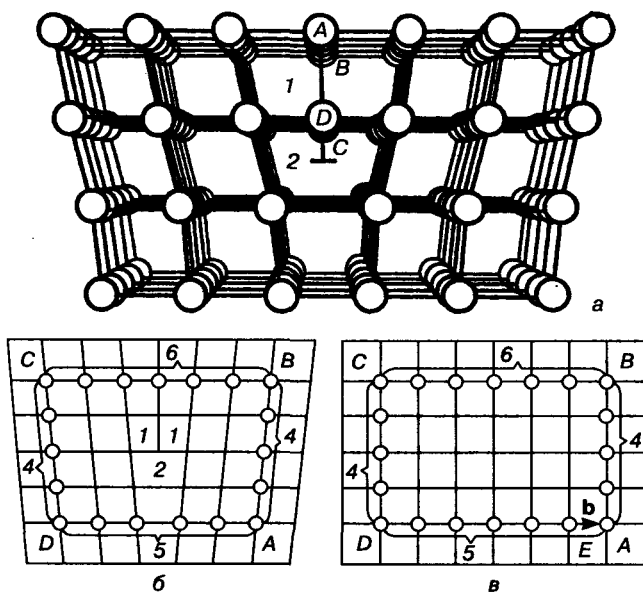


Рис. 13.7. Схематическое изображение краевой дислокации в простейшей кубической решетке (а), контур и вектор Бюргерса краевой дислокации при наличии в решетке лишней полуплоскости (б) и ее отсутствии (в)

шетке, не содержащей лишней полуплоскости, то контур окажется незамкнутым (рис. 13.7, в). Вектор EA , который нужно провести, чтобы замкнуть контур, и есть **вектор Бюргерса** дислокации, а сам контур — **контур Бюргерса**. В случае, когда вектор Бюргерса перпендикулярен к линии дислокации, дислокацию называют **краевой** (см. рис. 13.7, а).

Понятие о дислокации было введено в 40-е годы XX в. Я. И. Френкелем и Тейлором для объяснения механизма процесса пластической деформации (сдвига) в кристалле. По их схеме, такой сдвиг в реальных условиях осуществляется не одновременным перемещением одной части кристалла относительно другой (что требует скалывающих напряжений, на несколько порядков превышающих реально наблюдаемые), а последовательным, как бы эстафетным, перемещением атомных плоскостей в кристалле (рис. 13.8). Как видно из схемы, представленной на рис. 13.8, перемещение краевой дислокации через весь кристалл приводит к сдвигу части кристалла на одно межатомное расстояние. Вектор Бюргерса в этом случае служит мерой величины элементарного сдвига. Пластическая деформация

в реальных условиях, приводящая к значительным смещениям, есть результат последовательного перемещения большого числа дислокаций.

Если лишняя полуплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют **положительной** и обозначают знаком $\perp$, если в нижней части — **отрицательной** и обозначают знаком $\top$.

Другим важным типом дислокаций является **винтовая дислокация**. В отличие от краевой ось винтовой дислокации (линия AD на рис. 13.9, а) не перпендикулярна, а параллельна вектору Бюргерса, т. е. направлению сдвига. При наличии винтовой дислокации кристалл можно считать построенным из одной атомной плоскости, образующей винтовую поверхность вокруг линии дислокации. На рис. 13.9, б показано расположение атомов на винтовой поверхности $aAcdd'c'$, ближайшей к линии винтовой дислокации AD . Начальная стадия зарождения винтовой дислокации представлена на рис. 13.9, в.

Кроме углов между линией дислокации l и вектором Бюргерса b , равных 90° (краевая дислокация) и 0 (винтовая), возможны и дру-

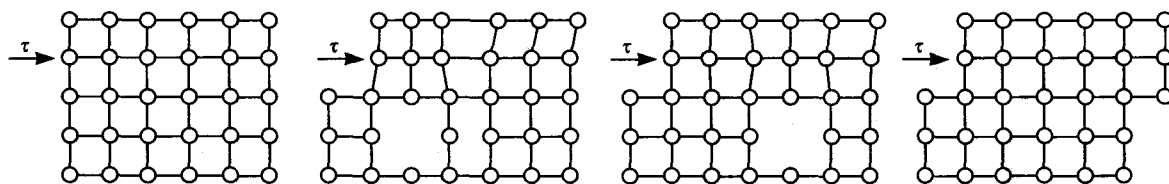


Рис. 13.8. Пластическая деформация как результат движения краевой дислокации

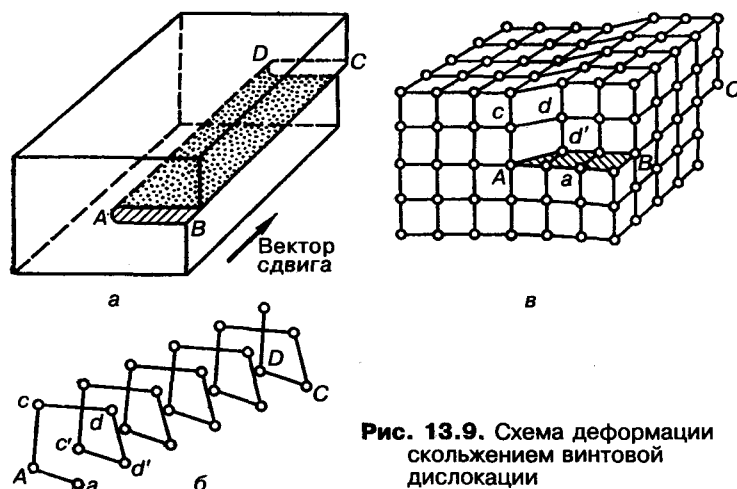


Рис. 13.9. Схема деформации скольжением винтовой дислокации

гие углы, в частности 60° и др. (рис. 13.10). **60° -градусная дислокация** — третий важный тип дислокации в алмазной решетке (см. рис. 13.10, б).

Эти характеристики (l и b и угол между ними), лежащие в одной плоскости, являются важнейшими параметрами дислокаций. Так как в окрестности линии дислокации атомы смещены из положения равновесия, то дислокации окружены полем упругих напряжений. Краевая дислокация создает вокруг себя поле нормальных и касательных напряжений. Область

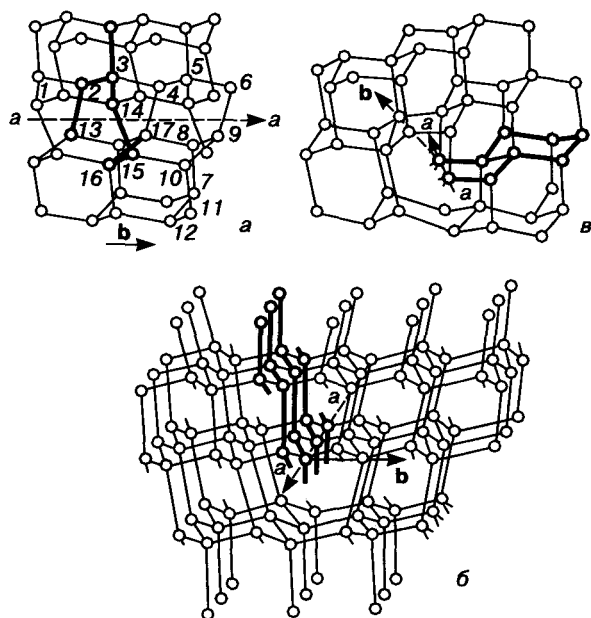


Рис. 13.10. Простые дислокации в решетке алмаза: а — винтовая; б — 60-градусная; в — краевая: а-а — ось дислокации; б — вектор Бюргерса

над линией краевой дислокации (область 1 на рис. 13.7, а) испытывает напряжения сжатия, под ней (область 2 на рис. 13.7, а) — напряжения растяжения.

Вокруг винтовых дислокаций существует только поле сдвиговых (касательных) напряжений. Величина напряжений убывает обратно пропорционально расстоянию от линии дислокации. Интенсивность этого убывания зависит от характера химической связи, типа решетки и дислокации.

Величина упругой энергии, вызываемой дислокацией, пропорциональна квадрату вектора Бюргерса ($\sim b^2$).

Для краевой дислокации удельная (на единицу длины дислокации) упругая энергия равна

$$E_{\text{упр.кр}} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\mu)} \ln \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right), \quad (13.27)$$

для винтовой

$$E_{\text{упр.винт}} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right), \quad (13.28)$$

где G — модуль сдвига; μ — коэффициент Пуассона; R — конечный радиус поля напря-

жений (размер кристалла, кристаллита); R_0 — радиус ядра дислокаций, $R_0 \approx (2+3)b$;

Таким образом, удельная упругая энергия винтовой дислокации примерно на 1/3 меньше, чем энергия краевой.

Выражения (13.27) и (13.28) получены, исходя из теории упругости для дисконтинуума. Их ограниченность вытекает из того, что для $R_0 \rightarrow 0$ (т. е. на линии дислокации) упругая энергия дислокации должна быть бесконечно большой, что лишено смысла. Из этого следует, что приведенные выражения неприменимы вблизи линии дислокации. Эта область составляет 3—4 межатомных расстояния, где истинное расположение атомов остается неясным. Трубку вокруг линии дислокации диаметром в несколько межатомных расстояний, в пределах которой неприменима теория упругости дисконтинуума, называют **ядром дислокации**.

По абсолютной величине линейная упругая энергия, приходящаяся на одну атомную плоскость, пересекаемую краевой дислокацией, равна нескольким электрон-вольтам (для германия ~ 7 эВ). Если учесть, что реальная длина дислокаций составляет, как минимум, десятки межплоскостных расстояний, то ясно, что энергия упругих искажений вокруг дислокации очень велика (десятки и сотни электрон-вольт). Поэтому даже под влиянием термических флуктуаций вблизи температуры плавления они не могут образоваться. Этим, а также пренебрежимо малым влиянием дислокаций на энтропию объясняется, что дислокации всегда являются термодинамически неравновесными дефектами.

Упругие напряжения обуславливают в дислокациях линейное натяжение. Они создают движущую силу взаимодействия дислокаций — эффект самосогласования (формирование дислокационных сеток с уравновешенным линейным натяжением, притяжение, слияние, отталкивание), сокращая их протяженность и кривизну и, следовательно, уменьшая упругую энергию.

Взаимодействие краевых дислокаций, расположенных в параллельных плоскостях, определяется скалывающим напряжением τ_{xy} , которое создает каждая дислокация, воздей-

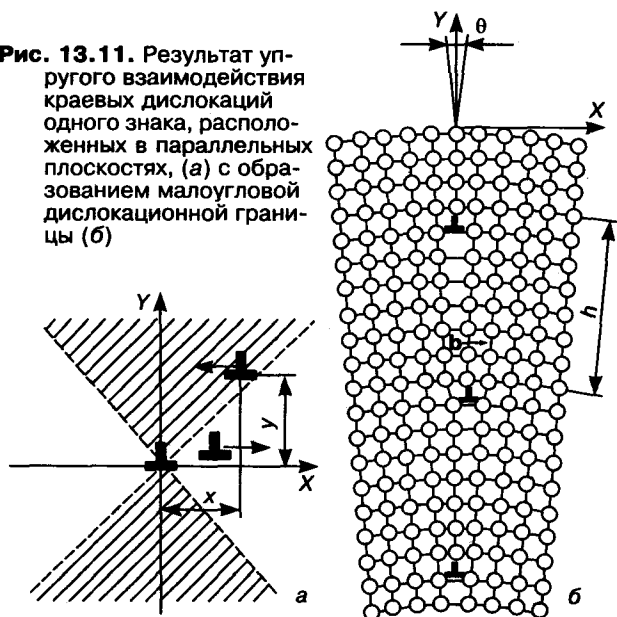
ствуя на другую дислокацию, лежащую в плоскости и направлении скольжения. Если две такие дислокации обладают одинаковым знаком (рис. 13.11, а), то

$$\tau_{x,y} = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\mu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}. \quad (13.29)$$

Из выражения (13.29) следует, что при $x = y$, когда дислокация расположена под углом 45° к данной дислокации, $\tau_{x,y} = 0$; при $x < y$ величина $\tau_{x,y} < 0$ и дислокации будут притягиваться; при $x > y$ $\tau_{x,y} > 0$ и дислокации должны отталкиваться. В результате дислокации, находящиеся в пределах заштрихованных конусов (см. рис. 13.11, а), располагаясь друг над другом, образуют малоугловые дислокационные границы (рис. 13.11, б). Энергия дислокации (упругие поля вокруг них) при этом ослабляется. Объясняется это тем, что вдоль такой малоугловой границы упругие напряжения от данной краевой дислокации ослабляются за счет напряжений противоположного знака от соседней дислокации. В итоге энергия малоугловой границы уменьшается.

Краевые дислокации одного знака, лежащие вне этих конусов, в том числе дислокации, расположенные в одной плоскости, под влиянием упругих напряжений будут отталкиваться от данной дислокации.

Рис. 13.11. Результат упругого взаимодействия краевых дислокаций одного знака, расположенных в параллельных плоскостях, (а) с образованием малоугловой дислокационной границы (б)



Винтовые дислокации, поля напряжений которых обладают симметрией вращения, ведут себя иначе. Винтовые дислокации одного знака всегда отталкиваются (независимо от расположения), разных знаков всегда притягиваются. Схема деформации скольжением винтовой дислокации показана ниже.

Суммарная энергия двух взаимно удаленных дислокаций пропорциональна $b_1^2 + b_2^2$, а при слиянии этих дислокаций — $(b_1 + b_2)^2$. Поэтому при $b_1^2 + b_2^2 > (b_1 + b_2)^2$ дислокации будут притягиваться и объединяться, при обратном неравенстве — отталкиваться. Эта закономерность известна как **критерий Франка**: реакция слияния дислокаций идет в таком направлении, чтобы квадрат суммы векторов Бюргерса дислокаций, образующихся при реакции, был меньше суммы квадратов векторов Бюргерса исходных дислокаций.

Важной характеристикой материала, связанной с движением дислокаций, являются напряжения — так называемые напряжения (или барьеры) Пайерлса.

Рассмотрим изменение сил, действующих на дислокацию при ее перемещении на вектор Бюргерса (рис. 13.12, а). В исходном положении силы отталкивания, испытываемые

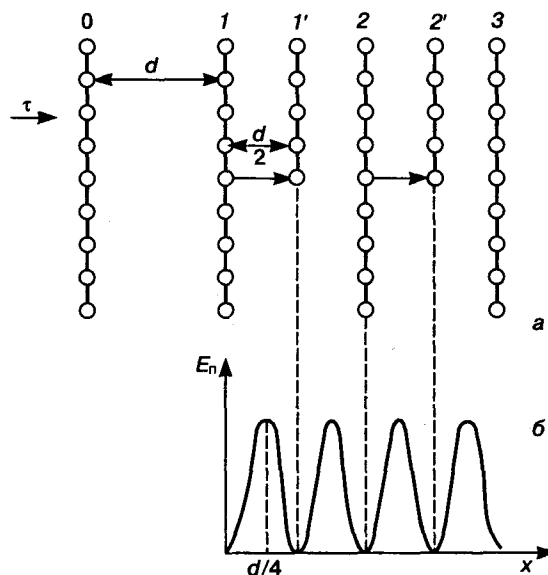


Рис. 13.12. Перемещение дислокации в решетке (а) и периодический характер изменения при этом ее потенциальной энергии E_n (трение решетки) (б). 0, 1, 2, 3 — исходные положения атомных плоскостей; 1', 2' — равновесные положения экстраплоскости

дислокацией со стороны соседних плоскостей, одинаковы и симметрично направлены в противоположные стороны. С началом перемещения дислокации из исходного положения 1 напряжение отталкивания увеличивается и достигает максимума, пройдя путь $d/4$, (где d — межплоскостное расстояние), и затем вновь уменьшается до минимума под влиянием сил притяжения при переходе в положение 1', равное $d/2$ (рис. 13.12, б). Процесс повторяется при переходе из положения 1' в положение 2. При этом полуплоскость 2 сместится вправо в положение 2'. Такое циклическое изменение напряжения происходит в течение всего времени движения дислокации в решетке. Таким образом, при перемещении дислокации в решетке она испытывает периодические изменения тормозящих упругих напряжений, качественный характер которых показан на рис. 13.12, б. Образно говоря, дислокация при своем движении в кристалле испытывает как бы силы трения решетки.

Положение, соответствующее $E_n = 0$, называют **долиной потенциального рельефа**. Характер зависимости потенциальной энергии краевой дислокации E_n от смещения из равновесного положения определяется типом химической связи и другими факторами. В первом приближении ее принято считать синусоидальной:

$$E_n = \frac{G}{1-\mu} \exp\left(-\frac{2\pi}{1-\mu} \frac{d}{b}\right) \sin\left(2\pi \frac{x}{a}\right), \quad (13.30)$$

где b — вектор Бюргерса, равный трансляционному вектору в направлении перемещения дислокаций; x — текущая координата; $d/(1-\mu)$ — ширина дислокации ω_d ; a — ближайшее межатомное расстояние в направлении движения дислокации.

Максимальное (амплитудное) значение E_n и есть **напряжение Пайерлса τ_{Π} (барьер Пайерлса)**, впервые установившего это явление и зависимость

$$\begin{aligned} \tau_{\Pi} &= \frac{G}{1-\mu} \exp\left(-\frac{2\pi}{1-\mu} \frac{d}{b}\right) = \\ &= \frac{G}{1-\mu} \exp\left(-\frac{2\pi\omega_d}{b}\right). \end{aligned} \quad (13.31)$$

Чем меньше τ_{Π} , тем меньшая энергия необходима для движения дислокаций.

Каждая система скольжения характеризуется своим значением напряжения Пайерлса. Для того, чтобы дислокации двигались в данной системе скольжения, фактическое сдвиговое напряжение (приложенное) $\tau_{\text{пр}}$ должно быть больше напряжения Пайерлса ($\tau_{\text{пр}} \geq \tau_{\Pi}$). Это означает, что при приложении к кристаллу (кристаллиту) сдвигового напряжения пластическая деформация начнется раньше в той системе скольжения, в которой раньше, чем в других, $\tau_{\text{пр}}$ окажется выше напряжения Пайерлса.

Это поясняет рассмотренный ниже **закон Шмида**.

Пусть на слиток действует растягивающее напряжение σ (рис. 13.13, а). Пластическую деформацию может вызвать только тангенциальное напряжение τ . Если взять произвольную плоскость в слитке, наклоненную к σ под углом ψ , то тангенциальное напряжение в этой плоскости, равное $\tau_{\text{пр}}$ (приложенное), будет равно по Шмиду

$$\tau_{\text{пр}} = \sigma \cos \psi \cdot \cos \theta, \quad (13.32)$$

где θ — угол между нормалью к рассматриваемой плоскости и осью растяжения.

Максимальное значение $\tau_{\text{пр}}^{\text{max}}$ будет иметь место в плоскости, ориентированной под углом 45° к σ . В некристаллическом теле сдвиг начнется под этим углом. Но в кристалличес-

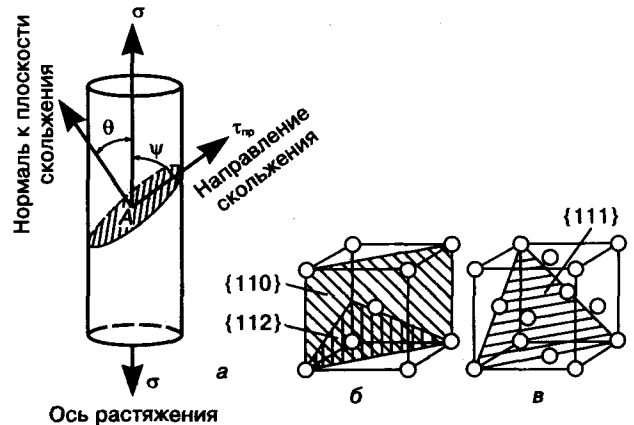


Рис. 13.13. Схема, поясняющая закон Шмида, (а) и наиболее вероятные системы скольжения в ОЦК (б) и ГЦК (в) решетках

ком слитке это произойдет только при условии, что в этой области $\tau_{\Pi} > \tau_{кр}$ ($\tau_{кр}$ — критическое напряжение сдвига). Если это условие не будет соблюдено, то пластическая деформация под углом 45° не произойдет. Пластическая деформация начнется в той плоскости, для которой τ_{Π} будет $\geq \tau_{кр}$, хотя оно будет и меньше $\tau_{кр}^{max}$, т. е. начнется в той системе скольжения, которая наиболее благоприятно ориентирована к действующей силе.

С увеличением σ пластическая деформация может начаться и в другой системе скольжения, менее благоприятно ориентированной, в которой τ_{Π} больше, чем $\tau_{кр}$ в первом случае.

Напряжение Пайерлса τ_{Π} максимально для материалов с ковалентно направленными связями и уменьшается по мере усиления ионной и металлической составляющих.

Для кремния $\tau_{\Pi} \approx 2,7 \cdot 10^9$ Па, для германия $\sim 2,1 \cdot 10^9$ Па, у соединений $A^{III}B^V$ оно меньше и убывает далее в ряду $A^{II}B^{VI}$, A^IB^{VII} , A^IVB^{VI} .

Как правило, барьеры Пайерлса в соединениях у β -дислокаций (см. ниже) выше, чем у α -дислокаций, а скорость их движения соответственно ниже. У металлических материалов τ_{Π} намного меньше, чем у кремния и германия.

Из выражения (13.30) следует, что энергия дислокации экспоненциально, т. е. очень резко, зависит от отношения d/b . Чем больше межплоскостное расстояние d (т. е. чем больше ретикулярная плотность), тем меньше барьер Пайерлса и легче перемещение дислокации.

Этим и объясняется, что дислокации, как правило, возникают и движутся по плоскостям и направлениям, наиболее густо усеянным атомами (с максимальной ретикулярной плотностью). Эти плоскости и направления называют **системами скольжения** (рис. 13.13, б и в). Им соответствуют плоскости, в которых лежат линии дислокации и минимальный по величине вектор Бюргерса.

Дислокации, у которых векторы Бюргерса равны трансляционному вектору, называют **полными дислокациями**.

В ОЦК решетке минимумом энергии обладает дислокация с вектором Бюргерса — $1/2\langle 111 \rangle$, в ГЦК и алмазной решетках — $1/2\langle 110 \rangle$, в ГК решетке — $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и т. д.

Модуль вектора Бюргерса в кубических кристаллах определяется как

$$|b| = na \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}. \quad (13.33)$$

Так, полная дислокация в ГЦК и алмазной решетках, символ которых $a/2\langle 110 \rangle$, имеет длину $a\sqrt{2}/2$.

Помимо полных дислокаций, важную роль в процессах деформации, упрочнения, разупрочнения, взаимодействия с примесями и др. играют так называемые частичные дислокации и связанные с ними расщепленные дислокации и дефекты упаковки. **Частичные дислокации** — это такие дислокации, вектор Бюргерса которых меньше полного вектора Бюргерса, т. е. меньше трансляционного. Рассмотрим их геометрию на примере ГК и ГЦК решеток.

Плотноупакованные ГК и ГЦК решетки различаются последовательностью укладки плотноупакованных плоскостей $\{111\}$: в ГЦК решетке это последовательность ABCABCABC... (рис. 13.14, а), ABC — это, по существу, координаты лунок в плоскостях, упакованных шарами (атомами). В гексагональной решетке — ABABAB.... В таких идеальных упаковках могут возникать на-

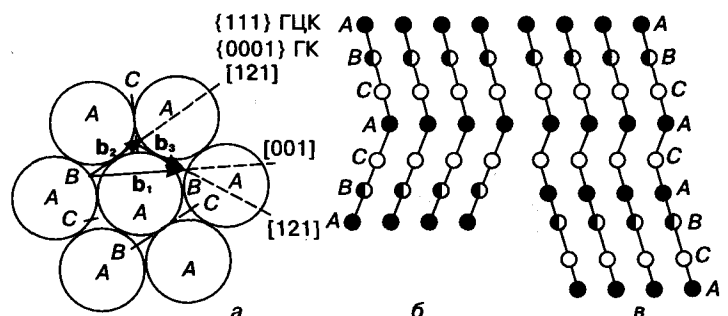


Рис. 13.14. Схема расположения атомов в плоскости $\{111\}$ и направлении $\langle 110 \rangle$ ГЦК решетки в случае идеальной упаковки (а), а также при двойниковании (б) и образовании дефекта упаковки (в). b_1 , b_2 , b_3 — соответственно векторы Бюргерса полной и двух частичных дислокаций в плоскости $\{111\}$ ГЦК решетки

рушения типа двойников или дефектов упаковки (см. ниже).

При наличии **двойников** в ГЦК решетке слои {111} чередуются в направлении $\langle 110 \rangle$ в последовательности ABCACBA... (рис. 13.14, б). Расположение слоев сверху от слоя А представляет собой зеркальное отражение расположения слоев снизу от него. На рис. 13.14, б показано соответствующее этому случаю расположение атомов в слоях {111} в направлении $\langle 110 \rangle$, вдоль которого атомы соседних слоев непосредственно соприкасаются.

В случае **дефекта упаковки** (рис. 13.14, в) последовательность имеет вид ABCACBACBAC..., т. е. дефект представляет собой как бы тонкий двухатомный слой гексагональной упаковки в ГЦК решетке.

На рис. 13.14, а показан слой атомов А в плоскости (111), по которому происходит скольжение в ГЦК решетке. Полному сдвигу слоев, лежащих выше этой плоскости, соответствует дислокация с вектором Бюргерса $b_1 = 1/2 a \sqrt{1+1+0}$; но такой сдвиг энергетически невыгоден. Атомам верхнего слоя, если представить их в виде шаров, легче переместиться из лунки В в лунку С, а затем снова в В, как показано стрелками. При скольжении из В в С возникает дислокация с вектором Бюргерса $b_2 = 1/6 a \sqrt{4+1+1}$, который не транслирует решетку в исходное состояние, так как позиции атомов до сдвига и после него не идентичны, т. е. возникает частичная дислокация, которая является границей дефекта упаковки.

Сдвиг атомов дефектного слоя снова в позицию В исправляет последствия образования такого дефекта. Это дает вторую частичную дислокацию с вектором b_3 (см. рис. 13.14, а), также равным $1/6 a \sqrt{4+1+1}$.

Таким образом, вместо прямого скольжения $B \rightarrow B$ реализуется зигзагообразное скольжение $B \rightarrow C \rightarrow B$. Комплекс, состоящий из таких двух частичных дислокаций и дефекта упаковки между ними, называют **расщепленной (растянутой) дислокацией** (рис. 13.15). Такое расщепление энергетически выгодно, так как суммарная энергия двух частичных дислокаций $2E_{\text{ч}}$ меньше энергии одной полной $E_{\text{полн}}$:

$$\frac{2E_{\text{ч}}}{E_{\text{полн}}} = \frac{2Gb_{2,3}^2}{Gb_1^2} = \frac{2 \frac{a^2}{36} (4+1+1)}{\frac{a^2}{4} (1+1+0)} = \frac{2}{3}. \quad (13.34)$$

Угол между векторами b_2 и b_3 равен 60° (т. е. $\ll 90^\circ$); следовательно, частичные дислокации должны отталкиваться одна от другой, но при этом будет возникать дефект упаковки шириной l , лежащий между ними. Энергия дефекта упаковки равна $\gamma_{\text{ду}} l$ (l — расстояние между частичными дислокациями; $\gamma_{\text{ду}}$ — удельная энергия дефекта упаковки).

Возрастание $\gamma_{\text{ду}} l$ препятствует удалению частичных дислокаций на расстояние, превышающее равновесную ширину дефекта упаковки l_0 , определяемую из равенства

$$\gamma_{\text{ду}} l_0 = E_{\text{полн}} - 2E_{\text{ч}}. \quad (13.35)$$

Чем меньше энергия дефекта упаковки, тем больше l_0 :

$$l_0 = \frac{Gb^2(2-\mu)}{4\pi\gamma_{\text{ду}}(2-\mu)} \left(1 - \frac{2\mu \cos 2\alpha}{1-\mu} \right), \quad (13.36)$$

где α — угол между вектором Бюргерса и линией дислокации.

Легирование, как правило, понижает $\gamma_{\text{ду}}$ и увеличивает l_0 и вероятность образования дефектов упаковки.

Энергия дефектов упаковки $\gamma_{\text{ду}}$ играет важную роль в движении и взаимодействии дислокаций, а также в вероятности образо-

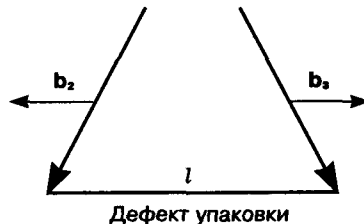


Рис. 13.15. Схема расщепленной дислокации

вания двойников (двойникования). Значения $\gamma_{дв}$ для ряда материалов приведены ниже:

Полупроводники	Si	Ge	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
$\gamma_{дв}$, мДж/м ²	50—60	75	40	55	50—60	20	30	40
Металлы	Ag	Au	Cu	Al	Zn	Fe	Ni	Mo
$\gamma_{дв}$, мДж/м ²	20	30	40	200	250	150	80—100	300

Как видно из приведенных данных, по мере увеличения доли ионной связи энергия дефектов упаковки заметно снижается, а следовательно, ширина расщепленной дислокации соответственно растет.

В случае металлов минимальной величины $\gamma_{дв}$ обладают элементы I группы Периодической системы, у которых поверхность Ферми имеет форму сферы и далеко отстоит от границ зоны Бриллюэна, максимальной у металлов переходных групп.

Существуют также частичные дислокации, вектор Бюргерса которых не лежит в плоскости дефекта упаковки. Важнейшими из них являются дислокации, возникающие при захлопывании скопления вакансий или при образовании скопления (кластера) межузельных атомов (рис. 13.16). В ГЦК и алмазной решетках это происходит в плоскостях {111}. Вектор Бюргерса таких дислокаций $b_{\Phi} = 1/3\langle 111 \rangle$. Такая дислокация не может скользить и потому называется *сидячей*, полужакрепленной (призматическая *дислокация Франка*). Воз-

никающее при этом нарушение правильного чередования плотноупакованных слоев является по существу дефектом упаковки.

На рис. 13.16, а показано образование за счет скопления вакансий так называемого *дефекта упаковки вычитания*. При образовании скопления межузельных атомов возникает *дефект упаковки внедрения* (см. рис. 13.16, б).

В табл. 13.2, составленной Хорнстра, приведены девять возможных типов дислокаций в решетке алмаза, из которых первые три являются простыми, а остальные — сложными или составными.

Рассмотрим тетраэдр (*тетраэдр Томпсона*), образованный направлениями $\langle 110 \rangle$ в

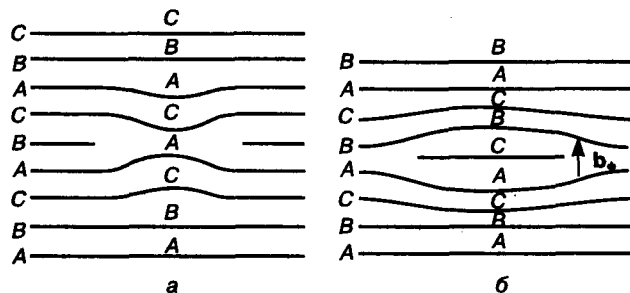


Рис. 13.16. Образование сидячей дислокации Франка (дефекта упаковки вычитания) при захлопывании скопления вакансий (а) и дефекта упаковки внедрения (б)

Таблица 13.2. Возможные типы дислокаций в решетке алмаза

Тип дислокации	Ось дислокации	Символ оси	Угол между осью дислокации и вектором Бюргерса	Плоскость скольжения	Число разорванных связей на одно межатомное расстояние
Простые					
I	BC	$\langle 110 \rangle$	0°	—	0
II	AB, AC, DB и DC	$\langle 110 \rangle$	60°	{111}	1,41
III	AD	$\langle 110 \rangle$	90°	{100}	2,83 или 0
Сложные					
IV	BC + AC, BC + BA, BD + BC и DC + BC	$\langle 112 \rangle$	30°	{111}	0,82
V	AC + AB и DC + BC	$\langle 112 \rangle$	90°	{111}	1,63
VI	AD + BD, DA + BA, AD + CD и DA + CA	$\langle 112 \rangle$	73°13'	{311}	2,45 или 0,82
VII	AB + DB и AC + DC	$\langle 112 \rangle$	54°44'	{110}	1,63 или 0
VIII	AC + DB и AB + DC	$\langle 100 \rangle$	90°	{110}	2,0 или 0
IXa	AD + BC и AD + CB	$\langle 100 \rangle$	45°	{100}	2,0 или 0
IXб	AC + BD и AB + CD	$\langle 100 \rangle$	45°	{100}	2,0 или 0

кубической системе (рис. 13.17). Каждое ребро такого тетраэдра — это направление одной из осей простой дислокации; кроме того, суммирование двух ребер тетраэдра преобразует две простые дислокации в сложную с другим направлением. Различные комбинации суммирования и дают набор сложных дислокаций от IV до IXб (см. табл. 13.2), в данном случае ребро BC — вектор Бюргерса.

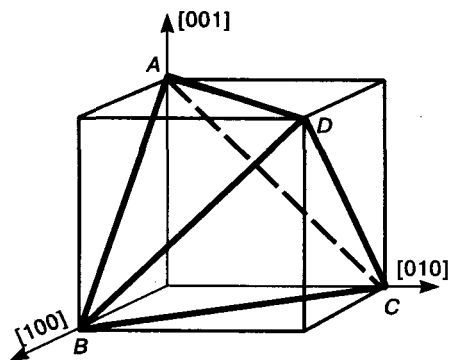


Рис. 13.17. Тетраэдр Томпсона

К простым дислокациям относятся следующие (см. рис. 13.10).

I. *Винтовая дислокация* (см. рис. 13.10, б). Атомы, отмеченные цифрами 13, 2, 3, 14, 15, 16, 17, расположены на винтовой поверхности вокруг оси дислокации $a-a$ (сравните с нормальной последовательностью 7, 8, 9, 10, 11, 12, 7). Разрыв 13—17 равен вектору Бюргерса дислокации по направлению, совпадающему с ее осью.

II. *60-градусная дислокация* (см. рис. 13.10, в). Экстраполуплоскость $\{111\}$ состоит из двойного слоя атомов: ее край лежит в плоскости $\{111\}$ в направлении $[011]$. Вектор Бюргерса совпадает по направлению с $[1\bar{1}0]$ и находится под углом 60° к линии дислокации $a-a$, т. е. к направлению $[01\bar{1}]$. Особенностью этой дислокации является то, что атомы, образующие край полуплоскости, имеют ненасыщенные (оборванные) связи. Это существенно влияет на взаимодействие с электрически активными центрами в кристалле.

III. *Краевая дислокация* (см. рис. 13.10, а). Ось дислокации $a-a$ совпадает с направлением $[1\bar{1}0]$, а вектор Бюргерса — с направлением $[110]$, т. е. перпендикулярен к оси; плоскостью

ее скольжения является (001) . Край полуплоскости может иметь по две оборванные связи на каждый атом или совсем не иметь их. Для последнего случая требуется диффузионное перемещение атомов; по-видимому, этот случай возможен при повышенных температурах.

Наличие оборванных связей вносит вклад в энергию дислокаций. Однако основную часть энергии дислокации составляет энергия упругих искажений. Действительно, энергия одной разорванной связи равна $\approx 0,7$ и $1,2$ эВ для германия и кремния соответственно, что в 7—10 раз меньше, чем упругая энергия, приходящаяся на одну атомную плоскость, пересекаемую дислокацией.

Наличие атомов двух сортов в алмазоподобных соединениях приводит к отсутствию центра симметрии и полярности плоскостей $\{111\}$. Эта полярность ответственна за существование двух типов дислокаций, содержащих краевую компоненту и различающихся сортом атомов (A или B), которым оканчивается экстраполуплоскость. Первый тип дислокаций называют α -, а второй — β -дислокациями.

Наличие α - и β -дислокаций сказывается на электрофизических и иных свойствах полупроводниковых соединений. Как правило, барьеры Пайерлса у β -дислокаций гораздо выше, а скорость движения ниже, чем у α -дислокаций.

В связи с тем, что плоскости $\{111\}$ в алмазной решетке состоят из двойных слоев, дефекты упаковки в решетке алмаза связаны с введением или удалением пар слоев с одним и тем же индексом Aa и т. д. (рис. 13.18).

В алмазоподобных кристаллах расщепленные дислокации состоят из частичных дислокаций, разделенных преимущественно дефектами упаковки вычитания (см. рис. 13.16, а).

Эти дефекты упаковки в алмазной решетке не вносят изменений в четыре ковалентные связи атома с ближайшими соседями и потому энергия их относительно невелика.

Взаимодействие дислокации с точечными дефектами. Без учета взаимодействия собственных и примесных точечных дефектов с дислокациями нельзя объяснить многие важнейшие особенности поведения дислокаций и

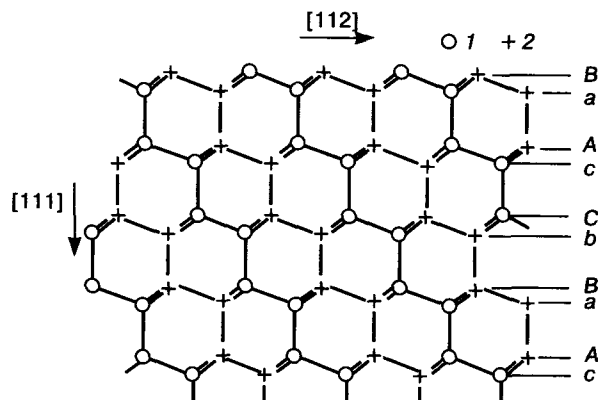


Рис. 13.18. Проекция расположения атомов в решетке типа алмаза на плоскость {110}:

1, 2 — атомы в плоскости рисунка и в соседней параллельной плоскости соответственно; плоскость {111} перпендикулярна к плоскости рисунка

свойства реальных твердых тел, в частности поведение дислокаций как *геттеров* (поглотителей) точечных дефектов.

Наиболее важны два типа взаимодействия: 1) упругое (размерное); 2) электрическое (кулоновское)¹.

Упругое взаимодействие обусловлено полями упругих нормальных напряжений вокруг дислокации и примесного атома (точечного дефекта). Знак напряжений вокруг атома примеси зависит от соотношения атомных радиусов вещества основы R_0 и примеси $R_{пр}$. В растворах замещения при $\Delta R = (R_{пр} - R_0) > 0$ в матрице растворителя возникают напряжения радиального сжатия, если $\Delta R < 0$ — растяжения. В растворах внедрения напряжения всегда сжимающие. Атом, создающий растягивающие напряжения, будет стремиться в сжатую область вокруг дислокации; атом, создающий сжимающие напряжения, — в растянутую. Взаимодействие этого типа связано с краевыми дислокациями.

Под влиянием упругой энергии E_y совершается работа по замене атома растворителя примесным атомом (по Коттреллу):

$$E_y \approx GbR_0^3 \frac{\Delta R}{R_0} \sin \frac{\theta}{r}, \quad (13.37)$$

где G — модуль сдвига; b — модуль вектора Бюргерса; θ и r — сферические координаты растворенного атома примеси после замещения.

¹ Третий тип взаимодействия — химическое. Вызванное им образование скоплений примесей у дислокации (так называемые *атмосферы Сузуки*) играет в полупроводниках меньшую роль, чем в металлах.

Таким образом, знак отношения $\Delta R/R_0$ показывает, куда стремится растворенный атом примеси: в растянутую или сжатую область решетки.

Такую же работу E_i надо затратить и для отрыва дислокации от примесного атома. Расчеты показывают, что уже примерно на 3—5 межатомных расстояниях от линии дислокации энергия $E_i \approx kT$, т. е. дальше этого расстояния от ядра дислокации «облако» атомов примеси рассасывается тепловым движением.

Чем сильнее тепловое движение, тем меньше концентрация атомов примеси в облаке. Поэтому зависимость равновесной концентрации примесных атомов в облаке от температуры имеет вид

$$C = C_0 \exp \frac{E}{kT}, \quad (13.38)$$

где C_0 — начальная равновесная концентрация атомов примеси в облаке.

Электрическое взаимодействие проявляется главным образом в полупроводниках и диэлектрических ионных кристаллах. Оборванные связи в дислокациях действуют как акцепторы. В полупроводниках n -типа эти связи захватывают электроны проводимости и тем самым создают кулоновское взаимодействие между дислокацией и положительными иона-

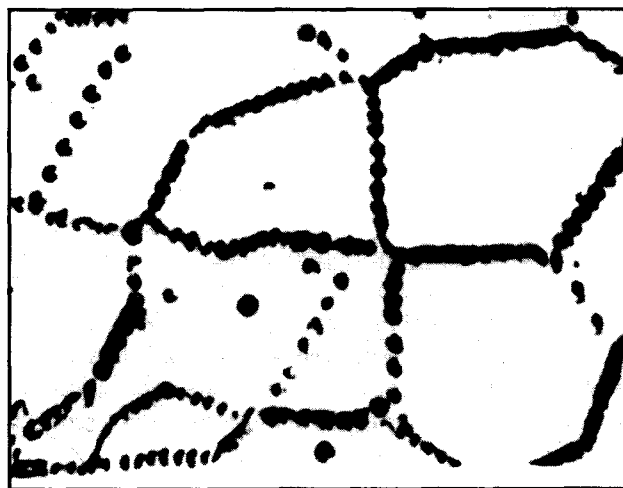


Рис. 13.19. Ямки травления, используемые для определения плотности дислокаций

ми. Максимальная величина электрического взаимодействия равна

$$E_{эл} \approx \frac{fq^2}{a}, \quad (13.39)$$

где f — доля свободных оборванных связей; a — расстояние между висячими связями вдоль линии дислокации; q — заряд электрона. При комнатной температуре максимальное значение $E_{эл} \approx 0,02$ эВ.

Относительную геттерирующую роль каждого из рассмотренных взаимодействий можно оценить с помощью приближенных значений энергии связи между дислокациями и точечными дефектами, приведенными ниже:

	Меж- узельные в металлах	Атомы замещения в полупро- водниках	Вакансии
E_y , эВ	0,2—0,5	0,05—0,1	0,1—0,5
$E_{эл}^1$, эВ	0,02	—	—

Как следует из этих данных, важнейшим видом геттерирующего воздействия дислокаций является упругое размерное взаимодействие. Однако когда оно невелико (ΔR мало), вклад взаимодействия других видов сопоставим с ним. Следует учитывать, что электрическое взаимодействие является более дальнедействующим.

Плотность дислокаций. Широко используемой характеристикой структурной дефектности полупроводников и металлов является **плотность дислокаций** N_d . Под величиной N_d , строго говоря, понимают суммарную длину

линий всех дислокаций, приходящихся на единицу объема кристалла (как правило, на 1 см^3), $\text{см}/\text{см}^3$ (или см^{-2}):

$$N_d = \frac{\sum l}{V}, \quad (13.40)$$

где $\sum l$ — длина всех линий дислокаций в образце объемом V (см^3).

Экспериментально значение N_d можно определить трудоемким методом просвечивающей электронной микроскопии. На практике чаще всего пользуются оценкой N_d по числу ямок травления n (рис. 13.19), отвечающих числу пересечений линиями дислокаций поверхности образца площадью 1 см^2 ($n/\text{см}^2$). Произведение этого числа на толщину образца дало бы значение $\sum l$ при условии, что линии всех дислокаций ориентированы строго перпендикулярно к поверхности образца. Однако такой случай на практике встречается крайне редко. Поэтому подсчет N_d по числу ямок травления дает, как правило, несколько заниженные оценки.

Метод ямок травления позволяет, вместе с тем, легко оценить, как приблизительно велика суммарная длина линий дислокаций. Так, если на поверхности пластины площадью 1 см^2 и толщиной 1 мм выявлено 10^6 ямок травления, то $\sum l$ в образце составляет $10^6 \cdot 10^{-1} = 10^5 \text{ см} = 1 \text{ км}$. Реальная длина будет еще больше. Следует также учитывать, что при большой плотности дислокаций ($\geq 10^7$ — 10^8 см^{-2}) оба метода дают весьма приближенные значения, так как дислокации образуют скопления, крайне затрудняющие выявление отдельных ли-

ний в электронном микроскопе, и ямки травления сливаются. В этом случае о плотности дислокаций можно косвенно судить по анализу уширения рентгеновских дифракционных максимумов. Однако точность и этого метода невелика.

В табл. 13.3 приведены оценочные данные о плотности дислокаций в полупроводниках и металлах в разных состояниях.

Источники зарождения дислокаций. Образование дислокаций представляет собой основной меха-

Таблица 13.3. Значения плотности дислокаций в некоторых металлах и полупроводниках

Полупроводники		Металлы	
Состояние	N_d	Состояние	N_d
После выращивания (в слитках):		Al—литье	10^6 — 10^7
Si	0 — 10^3	То же после большой степени деформации	10^{11} — 10^{12}
Ge	10^3 — 10^5	Fe—литье	10^5 — 10^8
$A^{III}B^V$	10^3 — 10^4	То же после большой степени деформации	10^{12} — 10^{13}
$A^{II}B^{VI}$	10^3 — 10^5		
InP	10^2 — 10^3		
InSb	10^4 — 10^5		
То же после сильной деформации	10^6 — 10^8		

¹ Для полупроводников.

низм релаксации упругих напряжений, превышающих значение $\tau_{кр}$. Значения $\tau_{кр}$ для полупроводников при температурах $T < 0,5T_{пл}$ гораздо выше, чем для материалов с металлической и ионной природой связи. Значения $\tau_{кр}$, экстраполированные до $T_{пл}$, для некоторых нелегированных полупроводниковых материалов приведены ниже:

Материал	Ge	Si	InSb	InAs	InP
$\tau_{кр} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	15	90—150	20	50	100

Из этих данных видно, что $\tau_{кр}$ резко снижается по мере увеличения доли металлической связи. Большой разброс показателей для кремния, вероятнее всего, связан с многообразием форм присутствия кислорода, а возможно, и других неконтролируемых примесей.

Согласно теоретическим расчетам, зарождение дислокаций в идеальном кристалле (т. е. начало пластической деформации) требует напряжений $\tau_{кр} = G/30$ (G — модуль сдвига). Однако экспериментальные данные, полученные на чистых полупроводниковых кристаллах при температуре вблизи $T_{пл}$, дают значения на три—четыре порядка ниже. Этот факт расценивается как доказательство того, что даже в относительно совершенных кристаллах зарождение дислокаций происходит на каких-то концентраторах напряжений, т. е. гетерогенно. Такими концентраторами могут быть различные поверхностные и объемные неоднородности.

Примеси, образующие примесные атмосферы вокруг исходных дислокаций, тормозят их размножение. Это подтверждается тем фактом, что с понижением температуры, когда затрудняется отрыв дислокаций от примесных атмосфер, доля подвижных ростовых дислокаций, участвующих в размножении дислокаций, уменьшается.

Образованию дислокаций при выращивании слитков способствуют температурные градиенты.

Ростовые дислокации, сформировавшиеся при выращивании кристаллов, отличаются от дислокаций, введенных при деформации, тем, что вследствие высокой температуры их

образования и соответственно большой диффузионной подвижности собственных и примесных точечных дефектов около них успевают возникнуть примесные атмосферы. С этим, вероятно, связана одна из причин появления зуба текучести (см. гл. 20).

Важную роль в монокристаллах и слоистых композициях играет наследование дислокаций из затравки или подложки.

В приборных структурах основной вклад дают напряжения, возникающие за счет разности КТР на краях диэлектрических слоев (краях «око»), играющих роль концентраторов напряжения, на границе полупроводникового материала и материала контактных слоев, на границе p — n -перехода (в случае резкого градиента состава в диффузионном профиле).

На стадиях изготовления пластин из слитков и последующих технологических операций изготовления приборов образование дислокаций может быть вызвано процессами пластической деформации и хрупкого разрушения при операциях резки, скрайбирования, шлифовки и полировки. При этом, как показали исследования, существенную роль играет анизотропия механических свойств.

Движение дислокаций от царапин по поверхности $\{111\}$ идет легче всего в направлениях $\langle 110 \rangle$, труднее — в направлении $\langle 112 \rangle$, по поверхности $\{001\}$ — соответственно в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Накапливание дислокаций, движущихся по разным системам, ведет при их пересечении к образованию барьеров Ломер—Коттрелла и образованию микротрещин.

Повышение температуры способствует пластической деформации скольжением дислокаций, понижение ее — трещинообразованию и хрупкому разрушению. При деформации по плоскости $\{111\}$ трещины возникают преимущественно в направлении $\langle 121 \rangle$, а по плоскостям $\{100\}$ и $\{110\}$ — $\langle 110 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ соответственно.

Эти закономерности можно с пользой применять в практических целях. Так, скорость съема материала при операции шлифования и полирования будет выше, если эти операции вести кристаллографически ориентирован-

но. По данным Шевченко, сьем материала при шлифовании кремния и других алмазоподобных материалов будет наибольшим (а сопротивление шлифованию наименьшим) для плоскостей $\{111\}$ в направлении $\langle 121 \rangle$, для плоскостей $\{100\}$ в направлении $\langle 110 \rangle$ и для плоскостей $\{110\}$ в направлении $\langle 001 \rangle$.

У металлов и их сплавов, где барьеры Пайерлса значительно ниже, чем у ковалентных кристаллов, критическое напряжение сдвига для образования дислокаций достигается при значительно более низких макронапряжениях, чем в полупроводниках. Это основная причина того, что выращивание бездислокационных монокристаллов металлов затруднено, в то время как выращивание бездислокационных монокристаллов кремния реализуется в промышленных масштабах. Получение бездислокационных монокристаллов германия и полупроводниковых соединений значительно труднее, чем выращивание аналогичных монокристаллов кремния, и пока практически удается редко. Причина та же — низкие напряжения Пайерлса вследствие большой доли в них металлической и ионной связи. В этих условиях выращивание бездислокационных кристаллов требует очень малых температурных градиентов. Даже небольшие температурные градиенты вызывают появление дислокаций в монокристаллах металлов в количестве $N_d = 10^4 + 10^6 \text{ см}^{-3}$. Поэтому в композициях полупроводник—металл релаксация

напряжений реализуется преимущественно путем образования дислокаций (пластической деформации) в металле.

Наиболее распространенным видом обработки, вызывающим появление дислокаций в металлических материалах, является обработка давлением: прокатка, волочение, ковка, экструзия (см. гл. 20).

Зарождение дислокаций во всех случаях происходит прежде всего на концентраторах напряжений. Размножение дислокаций осуществляется разными механизмами, наиболее распространен **механизм Франка—Рида** (рис. 13.20).

В этом случае под действием приложенных напряжений закрепленный в двух точках участок дислокации изгибается и становится источником дислокационной петли и новых дислокаций (см. рис. 13.20).

Радиус дуги устойчивой дислокационной линии определяется уравнением

$$\frac{Gb}{2r} = \tau, \quad (13.41)$$

где r — радиус дуги; τ — напряжение сдвига.

При $\tau = Gb/l$ дуга принимает форму полукруга и равновесие становится неустойчивым. При любом, даже самом небольшом, увеличении напряжения сдвига дислокационная петля начнет самопроизвольно расширяться. Боковые части петли, имеющие винтовые компоненты, движутся в стороны. Два участка дислокации противоположного знака с винтовыми компонентами, сближаясь позади источника, в конце концов взаимно уничтожаются. При этом источник дислокации принимает первоначальный вид, а отделившаяся самостоятельная замкнутая дислокационная петля свободно расширяется. Этот процесс может повторяться многократно.

При использовании специальных методов выращивания получают практически бездислокационные кристаллы прежде всего кремния. Значительно сложнее и пока недостаточно результативно это удается в германии и тем более в соединениях (В. Дэш, М. Я. Дашевский).

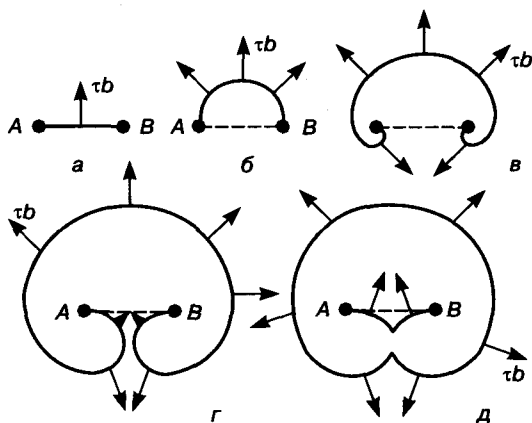


Рис. 13.20. Источник образования дислокаций Франка—Рида:
а—д — последовательные положения дислокации

§ 4. Движение дислокаций и их влияние на механические и электрофизические свойства

Движение дислокаций. Оно может осуществляться скольжением в дозволённых системах скольжения и диффузионным переползанием, с образованием геликоидальных дислокаций.

В материалах с низкими напряжениями (барьерами) Пайерлса τ_{Π} дислокации под влиянием напряжений, близких к $\tau_{\text{пр}}$, движутся консервативным скольжением в своих плоскостях скольжения. В материалах с высокими τ_{Π} дислокации, как показано экспериментально, движутся при напряжениях, более низких, чем $\tau_{\text{пр}}$.

Этот факт дал основание для общепринятого в настоящее время представления о том, что переход дислокаций в таких материалах из одной долины потенциального рельефа в соседнюю с помощью флуктуаций тепловой энергии осуществляется механизмом двойных перегибов. Этот механизм включает в себя два элементарных процесса: флуктуационный скачок («выброс») участка дислокации из одной долины потенциального рельефа в соседнюю (рис. 13.21), что приводит к образованию двойного перегиба и его боковому перемещению.

Энергия образования перегиба $E_{\text{дв.пер}}$ зависит от энергии дислокации E_d и величины барьера Пайерлса. По оценкам, $E_{\text{дв.пер}}$ составляет для кремния и германия 2,14—2,30 и

1,67—1,75 эВ соответственно. Энергия второго процесса — бокового перемещения перегиба (его называют *барьером Пайерлса второго рода*) намного меньше $E_{\text{дв.пер}}$ — всего 0,04 эВ.

Таким образом, процесс движения дислокаций с помощью двойных перегибов является термически активируемым.

Распространённый вид скольжения винтовых дислокаций — так называемое *поперечное скольжение*, позволяющее этим дислокациям обходить препятствия, часто встречающиеся на их пути в реальных кристаллах (рис. 13.22).

Краевые дислокации, встречая препятствие (границы зерен, включения, узлы пересечения дислокаций типа Ломер—Коттрелла и др.), скапливаются возле него, образуя нагромождение в своей плоскости скольжения. Перейти в другую плоскость скольжения они не могут. Однако винтовые дислокации не связаны жестко с данной плоскостью скольжения. Они легко могут перейти в другую плоскость скольжения, принадлежащую к той же зоне плоскостей. Но по энергетическим причинам они переходят не в любую плоскость данной зоны, а в ту, для которой характерна такая же минимальная величина барьера Пайерлса. Например, в решетках ГЦК и алмазной — из системы $(111) [\bar{1}01]$ в систему $(10\bar{1}) [011]$ (см. рис. 13.22), для которой $\tau_{\text{пр}}$ ближе к $\tau_{\text{кр}}$.

Таким образом, подпираемые приложенным напряжением винтовые дислокации могут обойти препятствие поперечным скольжением. Однако это осуществимо только для нерасщепленной дислокации. Если же винто-

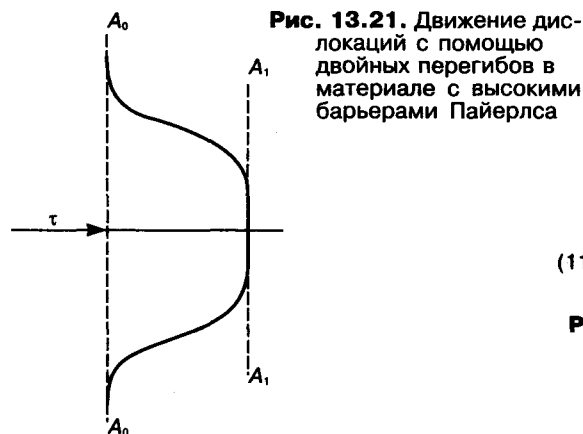


Рис. 13.21. Движение дислокаций с помощью двойных перегибов в материале с высокими барьерами Пайерлса

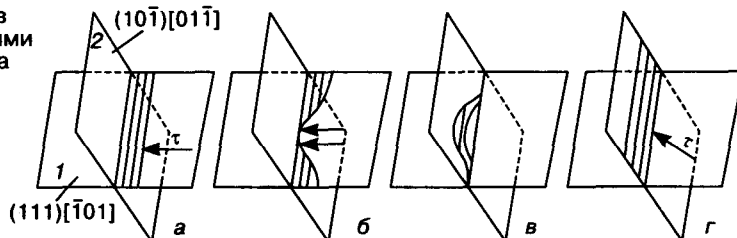


Рис. 13.22. Поперечное скольжение расщепленной винтовой дислокации из одной плоскости (1) в другую (2) той же зоны. Заштрихованная область — расщепленные участки дислокации. Стрелка — направление усилия, движущего дислокацию; двойная стрелка — место сплющивания расщепленной дислокации

вая дислокация расщеплена (а в веществах с низкой энергией дефектов упаковки $\gamma_{\text{д.у}}$ практически все винтовые дислокации расщеплены), то поперечное скольжение становится возможным только на том ее участке, на котором будут преодолены силы отталкивания между частичными дислокациями, ограничивающими дефект упаковки, и они сблизятся до слияния в полную винтовую дислокацию — так называемое **сплющивание расщепленной дислокации** (рис. 13.22, б). Следовательно, расщепление винтовых дислокаций затрудняет поперечное скольжение тем сильнее, чем больше ширина расщепленной дислокации, т. е. чем меньше энергия $\gamma_{\text{д.у}}$.

Сплющивание расщепленной винтовой дислокации облегчается термической флуктуацией энергии. Таким образом, и поперечное скольжение является термически активируемым процессом.

Легирование, понижающее энергию $\gamma_{\text{д.у}}$, увеличивает ширину расщепленных дислокаций и затрудняет поперечное скольжение. Легирование, повышающее $\gamma_{\text{д.у}}$, действует обратным образом.

Рассмотренные выше закономерности скольжения дислокаций удовлетворительно описывают движение дислокаций в интервале температур $T < 0,7T_{\text{пл}}$. При более высоких температурах начинают сказываться новые факторы, существенно меняющие и усложняющие закономерности поведения дислокаций. В частности, при высоких температурах значительно ускоряется миграция точечных дефектов, и вокруг движущихся дислокаций могут, как будет показано ниже, весьма интенсивно образовываться примесные атмосферы, затрудняющие их движение и изменяющие как эффективную энергию активации, так и частотный фактор (предэкспоненту).

Увеличение концентрации вакансий и диффузионной подвижности может привести также к тому, что на процесс скольжения дислокаций наложится процесс диффузионного переползания. В этом случае перемещение дислокаций осуществляется направленным движением одиночных атомов, получившим название «**диффузионное перепол-**

зание». При этом винтовая дислокация превращается в геликоидальную или спиральную призматическую дислокацию с двойной спиралью. Витки геликоида зарождаются и растут вдоль линии дислокации. Таким образом, наличие геликоидальных дислокаций свидетельствует о перемещении материала вакансиями и движении дислокаций диффузионным переползанием.

В металлах в широком интервале температур примеси ведут себя практически одинаково: затрудняют движение дислокаций тем эффективнее, чем больше различие в размерах атомов примеси и матрицы.

В полупроводниках вследствие ковалентного характера связей дело обстоит гораздо сложнее. Большой экспериментальный материал позволяет выделить два температурных интервала, в которых примеси ведут себя по отношению к дислокациям в полупроводниках по-разному.

1. При $T \leq 0,7T_{\text{пл}}$ заметно проявляется электрическое поведение примеси. При этом примеси могут тормозить и облегчать движение дислокаций.

2. При $T > 0,7T_{\text{пл}}$ донорные и акцепторные примеси, так же как и электрически нейтральные, повышают критические напряжения образования и размножения дислокаций. Это можно объяснить, исходя из представлений о торможении дислокаций примесными атмосферами и о преобладающей роли упругого взаимодействия в их образовании.

Влияние дислокаций на механические и электрофизические свойства. Введение дислокаций в бездислокационный кристалл вначале приводит к его некоторому разупрочнению за счет того, что облегчается процесс размножения дислокаций. С увеличением плотности дислокаций ($N_{\text{д}} > 10^4\text{--}10^5 \text{ см}^{-2}$), когда начинается пересечение дислокаций, движущихся по нескольким системам, и происходит формирование дислокационных сеток, проявляется эффект резкого упрочнения. Узлы пересечения дислокаций играют роль барьеров для движущихся дислокаций. В поликристаллических материалах этот эффект проявляется, начиная с очень небольших степеней деформации.

В металлах при еще более высоких плотностях дислокаций ($N_d > 10^9 + 10^{10} \text{ см}^{-2}$), когда начинается процесс интенсивного поперечного скольжения и формирования ячеистой структуры, ослабляется эффект дальнейшего упрочнения и даже наступает некоторое разупрочнение (так называемая **стадия динамического возврата**).

Значительно сложнее трактовка влияния дислокаций на электрофизические свойства полупроводников. Оно может быть как прямым, так и косвенным; последнее вызвано интенсивным взаимодействием дислокаций с точечными дефектами. Это взаимодействие меняет свойства и дислокаций, и точечных дефектов, вуалируя электрические свойства тех и других.

В общем случае дислокации влияют на концентрацию, подвижность и время жизни носителей тока, на оптические свойства кристаллов (спектры поглощения и люминесценции, излучательную и безызлучательную рекомбинацию).

Непосредственное (прямое) влияние дислокаций на электрофизические свойства полупроводников обусловлено прежде всего тем, что они вносят в запрещенную зону разрешенные уровни энергии. Но по вопросу о том, с чем связаны эти уровни, существуют разные точки зрения. Наиболее распространено представление о том, что эти уровни связаны с оборванными связями в ядре дислокации (по теории Шокли и Рида). Захват этими связями электронов создает акцепторные уровни, как это наблюдается в кремнии и германии n -типа.

Наибольшей плотностью оборванных связей характеризуются краевые дислокации, затем 60° -градусные и расщепленные винтовые дислокации.

Согласно новым представлениям, уровни в запрещенной зоне обусловлены сильно деформированными связями в ядре частичной дислокации, содержащими заряженные дефекты.

Плотность электронных состояний, вносимых собственными дислокациями, невелика и становится ощутимой при введении в чистые (не содержащие примесей) кристаллы дислокаций

плотностью $N_d = 10^6 + 10^8 \text{ см}^{-2}$, что соответствует концентрации оборванных связей $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Косвенное воздействие, обусловленное взаимодействием дислокаций с точечными дефектами, экспериментально подтверждается тем, что спектр энергетических уровней, вносимых дислокациями в полупроводниковые материалы, существенно зависит от условий деформации (температура, время), последующей термообработки, содержания примесей.

Так, в кремнии n -типа, деформированном при $600\text{—}650^\circ\text{C}$, образуется акцепторный уровень $0,44 \text{ эВ}$ над E_v . При большой плотности дислокаций может произойти даже инверсия типа проводимости. Если же кремний содержит $\sim 10^{17}\text{—}10^{18} \text{ см}^{-3}$ атомов кислорода (кристалл, полученный методом Чохральского), то последующий нагрев на $600\text{—}660^\circ\text{C}$ приводит уже к образованию донорных центров (**термодоноры**). Связь этого изменения с присутствием кислорода подтверждается тем, что в кристалле, полученном методом бестигельной зонной плавки, оно не обнаруживается.

Акцепторное действие дислокаций в кремнии и германии может быть практически использовано для создания $p\text{—}n$ -перехода за счет введения дислокаций в локальные объемы бездислокационных кристаллов, а также повышенной концентрации дислокаций.

Еще сложнее разделить прямое и косвенное влияние дислокаций в случае соединений $A^{III}B^V$ и др. Так, в InSb p -типа 60° -градусные β -дислокации ведут себя как доноры, а в InSb n -типа α -дислокации являются акцепторами. В GaAs n -типа 60° -градусные как α -, так и β -дислокации вносят акцепторные уровни, а в GaAs p -типа β -дислокации являются донорами.

Влияние дислокаций на оптические свойства можно проиллюстрировать такими примерами. Пластическая деформация кристаллов сульфида кадмия смещает край поглощения в спектре в область красного свечения и изменяет его спектр люминесценции. Предполагается, что это связано с сильным взаимодействием дислокаций с экситонными комплексами.

Легирование примесью, используемые в оптоэлектронных кристаллах, как, например,

теллур в GaAs, до определенных концентраций $C_{пр}$ (предела насыщения) увеличивают люминесценцию. Выше этой концентрации люминесценция ослабляется вследствие безызлучательной рекомбинации.

Из этого следует важный практический вывод. Ростовые дислокации в кристаллах, содержащих примесь в количестве $\leq C_{пр}$, будут дополнительно уменьшать концентрацию примеси в растворе в результате образования примесных «облаков» и тем самым ухудшать эффект люминесценции, а в кристаллах, содержащих примесь в количестве $> C_{пр}$, — наоборот, усиливать этот эффект.

Дислокации влияют также на подвижность носителей заряда, снижая ее. Это связано с тем, что вокруг заряженных дислокаций возникает область пространственного заряда, что приводит к усилению рассеяния носителей заряда. Примеси изменяют геометрию и заряд этих областей и усложняют картину.

§ 5. Двухмерные несовершенства

К несовершенствам этого рода относятся внутрифазные и межфазные границы раздела. Двухмерные несовершенства нарушают правильную периодичность и ориентировки соседних областей в кристаллической решетке реальных кристаллов.

Внутрифазные границы. Это поверхности контакта различно ориентированных областей кристаллической решетки одной и той же фазы. Если углы разориентировки этих областей невелики ($5\text{--}10^\circ$), то границы называют **малоугловыми** или **субграницами**, а окаймленные ими области решетки — **субзернами**. Это относится и к монокристаллам, и к кристаллитам поликристаллов.

Если же углы разориентировки превышают $\sim 10^\circ$, то границы называют **высокоугловыми** (или **большееугловыми**), а окаймленные ими области — **зернами** или **кристаллитами**. Они имеют место только в поликристаллах. Таким образом, наличие высокоугловых границ — основной признак поликристалличности. Монокристаллы не могут содержать высокоугловые границы.

Внутрифазные границы, как и дислокации, являются термодинамически неравновесными дефектами. Малоугловые границы имеют отчетливое дислокационное строение.

На рис. 13.11, б показана дислокационная модель для простейшего случая, когда идентичные атомные плоскости с одинаковыми индексами перпендикулярны к плоскости рисунка и развернуты на угол θ относительно оси, нормальной к плоскости рисунка. Такая граница состоит из параллельных краевых дислокаций, расположенных друг над другом, и называется **границей наклона**. Угол θ , среднее расстояние h между соседними дислокациями в границе и их вектор Бюргерса связаны зависимостью

$$\frac{b}{h} = 2 \sin \frac{\theta}{2}. \quad (13.42)$$

Для границ с углом $\theta = 2\text{--}5^\circ$ можно принять $b/h \approx \theta$ (где θ измеряется в радианах).

Малоугловые границы, образованные винтовыми дислокациями — **границы кручения**.

Малоугловые границы формируются в результате полигонизации при взаимодействии упругих полей одиночных дислокаций, расположенных в параллельных плоскостях скольжения, приводящем к уменьшению суммарной энергии (см. гл. 20, полигонизация). Образование таких границ является типичным примером самоорганизации дислокаций под влиянием собственных упругих полей.

На рис. 13.19 показаны субграницы, выявленные по ямкам травлением. Цепочки ямок травления представляют собой места выхода дислокаций на поверхность кристалла, растравленные вследствие искажений решетки вокруг дислокаций. Чем меньше угол разориентировки θ , тем меньше плотность дислокаций в границе, тем дальше ямки отстоят одна от другой и потому легко выявляются отдельно. Если же угол θ велик (десятки минут и больше), то плотность дислокаций в границе велика и ямки травления сливаются в одну сплошную линию.

Как следует из разного числа ямок на рис. 13.19, субзерна в этом кристалле разориентированы различным образом.

Поля упругих напряжений вокруг малоугловых границ слабые. Соответственно упругое взаимодействие между такими границами и точечными дефектами и атомами примесей невелико. Поэтому слаба роль подобных границ в качестве геттеров.

Малая плотность дислокаций в таких границах также слабо влияет на поведение носителей заряда. В отличие от этого они весьма значительно препятствуют скольжению дислокаций (барьерное действие).

Субграницы и границы зерен особенно сильно упрочняют металлы и вообще вещества с низкими барьерами Пайерлса. Эту зависимость количественно отражает уравнение Петча—Холла:

$$\delta_{\tau} = \alpha_i + k_y d^{-1/2} \quad (13.43)$$

где δ_{τ} — нижний предел текучести; k_y и α_i — константы, зависящие от материала (типа связей, величины и рельефа напряжений Пайерлса...) и температуры (с повышением температуры k_y уменьшается, но по-разному в зависимости от типа связей); d — размер субзерна или зерна.

Высокоугловые (большеугловые) границы по первоначальным взглядам — это аморфная прослойка между соседними зернами толщиной несколько межатомных расстояний. Исходя из подобной точки зрения, энергия таких границ должна была бы монотонно расти с увеличением угла разориентировки до 45° . Позднее возникли представления об островковой модели границы (Мотт), по которой она состоит из участков хорошего совпадения решеток соседних зерен (островки), чередующихся с участками хаотично расположенных атомов (аморфное состояние).

По современным представлениям, возникшим на основе учения о дислокациях, высокоугловые границы обладают определенным кристаллическим строением, отличающимся от строения зерен и зависящим от структуры последних и угла разориентировки между ними. Подтверждением этого могут служить косвенные данные о немонотонной зависимости ряда свойств большеугловых границ (подвижность, энергия, скорость граничной диф-

фузии и др.) от угла разориентировки θ (Швиндлерман и др.). В качестве примера на рис. 13.23 приведены такие данные для границ наклона в алюминии. При определенных значениях θ энергия границ зерен принимает резко выраженные экстремальные значения.

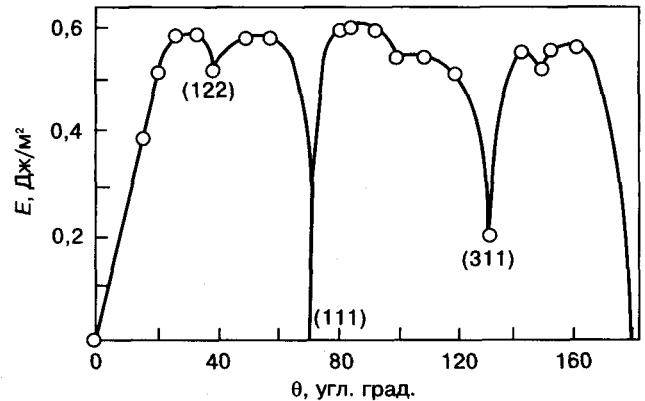


Рис. 13.23. Зависимость энергии границ зерен от угла разориентировки на примере границ наклона в Al

Немонотонный характер подобных зависимостей связан с тем, что при определенных углах разориентировки решеток двух соседних зерен часть атомов в большеугловой границе занимает позиции, общие для решеток обоих зерен. Такие границы получили название **специальных**, а остальные — **случайных** (или **границ общего типа**).

Специальные границы возникают тогда, когда при развороте соседних зерен на определенные углы часть узлов соседних зерен занимает общие позиции (совпадает). В результате возникает как бы решетка совпадающих узлов (PCY), элементарная ячейка которой отличается от элементарной ячейки исходных решеток, т. е. своеобразная сверхрешетка (рис. 13.24).

Объемную долю совпадающих узлов принято обозначать символом $\sum n$, или Σ^{-1} , который означает **обратную плотность совпадающих узлов**. Этим символом обозначают и границу.

Значение $\sum n$ PCY равно отношению объема элементарной ячейки PCY к объему простой элементарной ячейки исходной решетки. Чем меньше $\sum n$, тем меньше период повто-

ряемости в плоскости границы и, следовательно, выше ее упорядоченность. Например, $\Sigma 3$ и $\Sigma 7$ означают, что каждый третий и каждый седьмой атомы в решетке занимают узлы, общие для решеток обоих граничащих зерен.

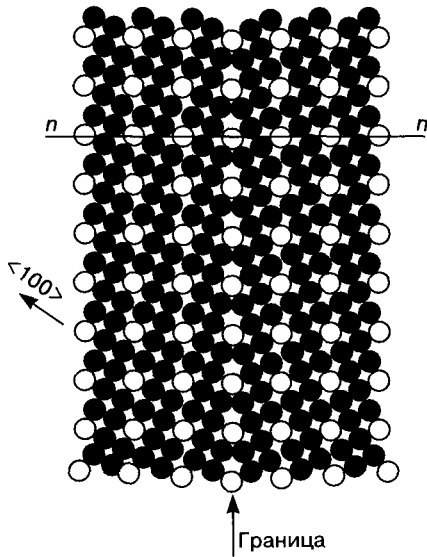


Рис. 13.24. Решетка совпадающих узлов (PCY) в алюминии. Узлы PCY выделены светлыми точками

Разориентировки, отвечающие малым значениям Σn , и называют специальными потому, что свойства соответствующих границ зна-

чительно отличаются от свойств границ общего типа. Так, специальные границы, обладающие малыми величинами зернограницной энергии и поверхностного натяжения, высокими энергиями активации процесса диффузии (малая скорость диффузии), слабо сказываются на поведении носителей заряда и т. д.

Частным случаем специальных границ являются когерентные двойниковые границы (рис. 13.25). Они, как правило, проходят по максимально плотно упакованным плоскостям. Двойниковая граница связана с однократным нарушением правильности чередования плотноупакованных плоскостей.

Двойниковая граница разделяет две области кристалла, являющиеся зеркальным отражением друг друга. Двойник обычно имеет две параллельно когерентные границы и представляет собой как бы пластину двойниковой ориентации в материнском кристалле. Торцевая граница двойника, как правило, не является когерентной и часто бывает образована двойнивающей частичной дислокацией.

Схема двойнивающей частичной дислокации, лежащей в плоскости $\{111\}$ ГЦК решетки, перпендикулярной к плоскости $\{110\}$ (плоскость чертежа), вектор Бюргерса которой $\langle 112 \rangle$, показана на рис. 13.25, в. Двойниковая плоскость не лежит в одной атомной плоско-

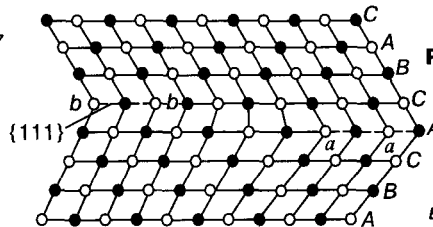
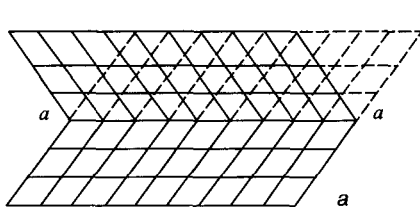


Рис. 13.25. Когерентная двойниковая граница: а — схема; б — двойники в кремнии; в — торцевая дислокационная граница; г—е — удаление двойника движением торцевой границы ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$)



сти по всей длине двойниковой границы. В ходе движения дислокации эта граница переходит из одной плоскости $\{111\}$ в соседнюю, параллельную ей движением скользящей дислокации $\langle 112 \rangle$.

Таким образом, двойник растет в ширину не миграцией своей когерентной границы, которая практически неподвижна и обладает минимальной энергией и слабыми упругими полями, а миграцией торцевой границы, т. е. движением двойнивающей частичной дислокации (см. рис. 13.25, $z-e$).

Движущей силой миграции такой дислокации являются напряжения (механические, термические...). При длительном отжиге кристаллов (поликристаллов) двойники часто исчезают, но также не путем движения своих когерентных границ, а вследствие движения вспять двойниковых торцевых границ, укорачиваясь по длине или утончаясь, как бы состругиваясь (см. рис. 13.25, $z-e$).

У границ общего типа (случайных) значение $\sum n$ велико. Такая модель объясняет наличие в большеугловых границах не только узлов совпадения, но также вакансий (рис. 13.26) и зернограницных дислокаций (см. ниже). **Случайные границы**, и даже специальные с большим значением n , окружены дальнедействующими полями упругих напряжений. Эти поля ответственны за взаимодействие таких гра-

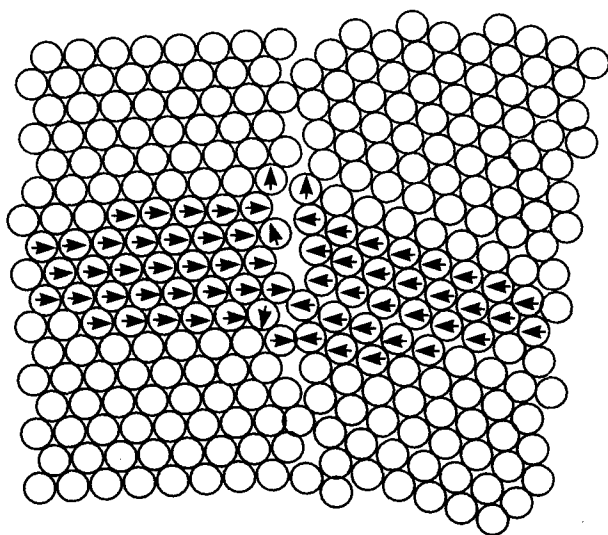


Рис. 13.26. Схема возникновения вакансий на стыке большеугловых границ

ниц с точечными несовершенствами — примесями, вакансиями, межузельными атомами и за обогащение последними приграничных объемов, т. е. делают случайные границы хорошими геттерами. Границы, окруженные «облаком» точечных дефектов, малоподвижны. Их отрыв от указанных «облаков» должен привести к тому, что точечные дефекты окажутся в объеме зерен.

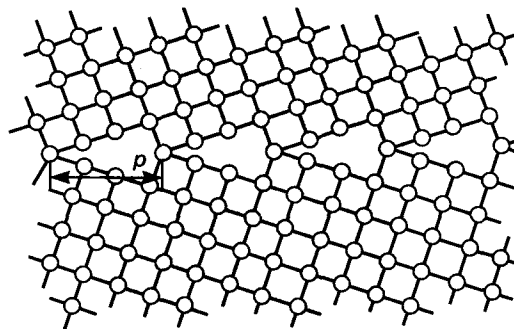


Рис. 13.27. Схема специальной границы с сегментами повторяемости и совпадающими углами

РСУ с определенным значением $\sum n$ образуется при строго определенных значениях углов разориентировки соседних зерен. Этим углам соответствуют и экстремальные значения структурно-чувствительных свойств. Исходя из этого, следовало ожидать, что при небольших отклонениях от этих углов свойства должны резко изменяться. Однако экспериментальные данные (см. рис. 13.23) говорят о довольно размытом характере изменения свойств при отклонении углов разориентировки от углов, строго отвечающих значениям в РСУ.

Современные математические модели границ дают возможные объяснения этому. Границы РСУ имеют сложное периодическое строение. Они состоят из **сегментов повторяемости** (см. рис. 13.27) одного или нескольких типов (в алмазе — из двух, рис. 13.28, а).

В процессе релаксации энергии парного взаимодействия совпадающих атомов соседних зерен часть атомов изменяет свое положение и перемещается на небольшие расстояния. При этом решетка в границе слегка деформируется, размеры сегментов несколько уменьшаются, но периодичность строения границ со-

храняется. Специальные границы с пониженной энергией характеризуются малым размером сегментов (малым числом образующих их атомов).

Согласно другой модели, релаксированные границы зерен, как правило, состоят из нескольких типов чередующихся сегментов повторяемости (обычно двух). С отклонением угла разориентировки от идеального несколько изменяются строение и чередование сегментов в релаксированных границах. На рис. 13.28 показана такая модель строения границ в полупроводниках с решеткой ГЦК (алюминий) и алмаза.

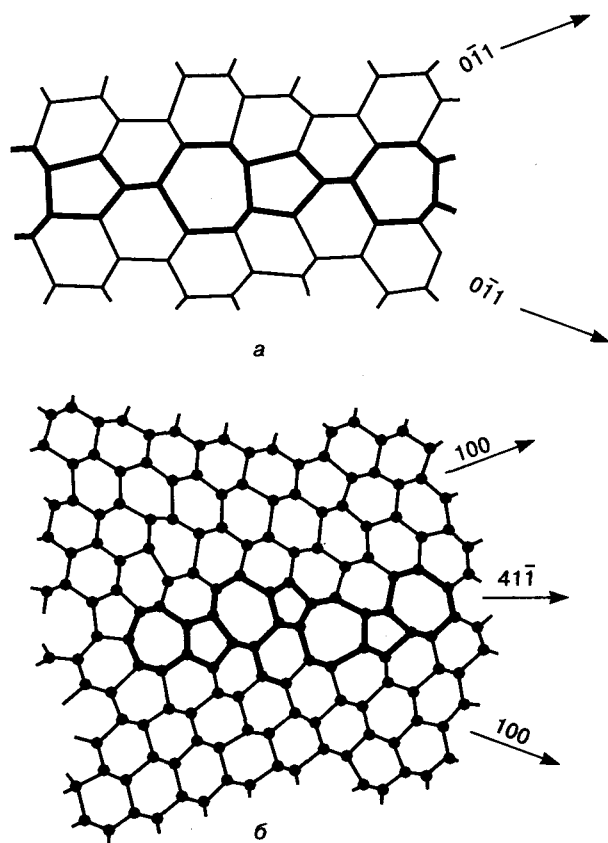


Рис. 13.28. Специальные границы с сегментами повторяемости в полупроводниках с решеткой алмаза (а) и ГЦК (б): а — алмаз; б — алюминий

Еще одной характерной чертой границ зерен, особенно случайных, с большим числом n , является наличие в них различного рода структурных дефектов: зернограничных

дислокаций, вакансий. **Зернограничные дислокации (ЗГД)** представляют собой линейные дефекты границ зерен. В зависимости от их происхождения, поведения в границе и влияния на свойства различают два типа ЗГД — собственные и привнесенные (внедренные).

Собственные ЗГД — это неотъемлемый элемент данной границы. Они являются следствием отличий угла разориентировки соседних зерен от угла соответствующего РСУ. В этом случае наличие сегментов повторяемости разной длины приводит к образованию в некоторых из них ЗГД (рис. 13.29). Они способствуют приспособлению (аккомодации) границы к разориентировке зерен, отличающейся от ориентировки в РСУ, и обеспечивают минимум энергии высокоугловой границы. Роль ЗГД в этом случае аналогична роли дислокаций несоответствия на межфазной границе (И. И. Новиков). Собственные ЗГД подвижны, они могут обладать разными векторами Бюргерса и соответственно передвигаться по разным механизмам. Существенной особенностью собственных ЗГД является то, что их упругие поля взаимно скомпенсированы и поэтому они не создают дальнедействующих упругих полей, и их взаимодействием с точечными дефектами можно пренебречь.

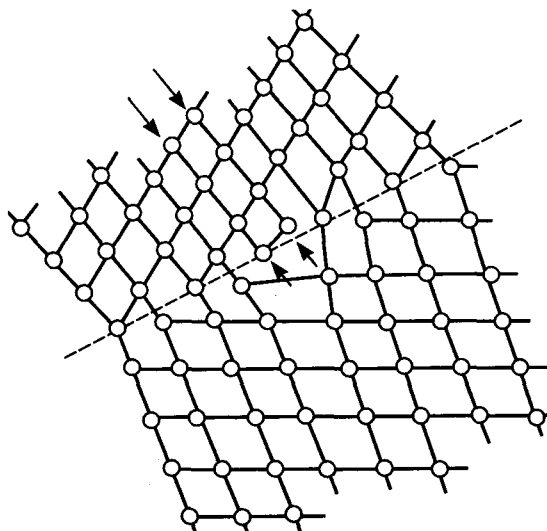


Рис. 13.29. Модель строения границы зерен со скользящей зернограничной дислокацией (стрелками отмечены две экстраплоскости)

Привнесенные ЗГД — это результат внедрения в высокоугловые границы дислокаций из объема зерен (**решеточные дислокации**) в процессах пластической деформации и др. Вектор Бюргерса привнесенных дислокаций больше вектора Бюргерса собственных дислокаций, и такие дислокации могут в границе распадаться на частичные. Упругие поля внедренных дислокаций не скомпенсированы и этим их взаимодействие с точечными дефектами и другими дислокациями принципиально отличается от взаимодействия собственных дислокаций.

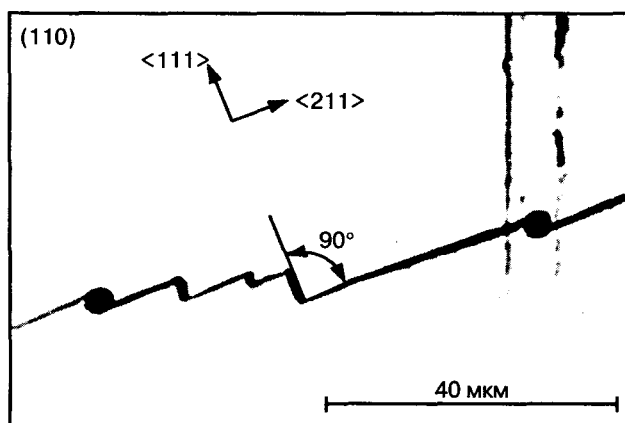


Рис. 13.30. Фасеточное строение специальных границ

У специальных границ встречается также дефект топологического характера — так называемые **фасетки** (рис. 13.30). Граница в этом случае является как бы изломанной, состоящей из отдельных плоских участков (фасеток). Ориентация отдельных фасеток соответствует кристаллографическим плоскостям, как правило, с минимальной энергией (высокой ретикулярной плотностью) и тем самым обеспечивает минимальную суммарную энергию границы, которая зависит от расположения плотноупакованных плоскостей РСУ данной разориентировки.

Фасеточное строение границы наблюдается тогда, когда принудительная ориентация границы не отвечает плоскости наилучшего сопряжения решеток стыкующихся зерен. Такая принудительная ориентация может быть вызвана геометрией затравки и режимом выращивания слитков, в случае поликристал-

лов — условиями конкурентного роста зерен и другими причинами.

Если специальная граница закреплена в стыках, то ее энергия может быть снижена за счет разделения границы на участки (фасетки) с минимальной энергией (с плотной упаковкой атомов). Фасеточное строение границы наблюдается в металлах и полупроводниках.

Ясно, что границы обладают повышенной энергией по сравнению с объемом зерен. Эту энергию называют **зернограничной** (в отличие от поверхностной для межфазных границ), а натяжение — соответственно **зернограничным натяжением** $\sigma_{\text{н.згр}}$. Поскольку зернограничная энергия поликристаллов стремится к минимуму, границы зерен стремятся к уменьшению своей протяженности (к спрямлению границ) и «поглощению» мелких зерен. Этот процесс осуществляется миграцией изогнутых границ к центрам своей кривизны (процесс рекристаллизации, см. гл. 21).

Отметим, что внутрифазные границы всегда являются термодинамически неравновесным дефектом. Благоприятные кинематические условия — высокая подвижность границ, отсутствие барьеров для их движения, достаточно высокая температура и большая продолжительность нагрева — должны привести к укрупнению зерен и уменьшению числа внутрифазных большеугловых границ за счет их миграции и уменьшения их протяженности.

Межфазные границы. К ним относят границы раздела, которые разграничивают области, находящиеся в разном фазовом состоянии. Это поверхности (грани) кристалла, отделяющие его от внешней среды; поверхности, отделяющие затравку или растущий кристалл от расплава, стенок тигля, растущую пленку от газовой среды, осаждением из которой эта пленка получается; границы фаз (слоев) в гетероэпитаксиальных композициях; границы между частицами различных фаз в гетерофазных сплавах.

Межфазные границы в гетерофазных системах могут при определенных условиях быть термодинамически равновесными. В этом случае они должны обладать минимальной поверхностной энергией. К таким границам от-

носятся, например, в системе кристалл—вакуум грани кристалла с максимальной ретикулярной плотностью. Однако в реальных условиях равновесные межфазные границы — явление весьма редкое.

Атомы, расположенные по обе стороны от этой границы, отличаются друг от друга по своему расположению, химической природе и др. Под влиянием этого различия атомы на межфазной границе обладают повышенной потенциальной энергией, которую называют **поверхностной энергией** $\sigma_{\text{пов}}$. Наглядным подтверждением повышенной энергии на границе является тот факт, что на образование новой поверхности или увеличение ее площади за счет перевода атомов из объема на поверхность необходимо затратить работу.

Работу изотермического образования единицы площади раздела двух фаз, находящихся в равновесии, называют **поверхностным натяжением** σ_{1-2} . Размерность σ_{1-2} выражается отношением A/S (работа/площадь) или F/L (сила/длина), т. е. соответственно $[\text{Дж}/\text{м}^2]$ или $[\text{Н}/\text{м}]$:

$$\sigma_{1-2} = \frac{A}{S_{1-2}}. \quad (13.44)$$

Поверхностное натяжение на границе двух фаз должно быть тем больше, чем больше разница в прочности межатомных связей по обе стороны от границы, а на границе твердое тело—воздушная среда (или газ, вакуум) поверхностное натяжение тем больше, чем больше прочность связи в этом твердом теле. Если исходить из этого, то для данного вещества $\sigma_{\text{тв-ж}} < \sigma_{\text{ж-г}} < \sigma_{\text{тв-г}}$, а $\sigma_{\text{тв-г}}$ для разных веществ тем больше, чем выше их температура плавления, чем меньше длина связи для соединений, т. е. чем больше доля ковалентной и ионной связи и чем меньше доля металлической составляющей связи. Данные табл. 13.4 подтверждают сказанное. То обстоятельство, что атомы, расположенные на внешних поверхностях кристалла, окружены разными соседними атомами с разных сторон, существенно меняет поведение атомов в приповерхностных слоях. Изменяется спектр их тепловых колебаний, вели-

чина межплоскостных расстояний и др. Меняется и энергетическая структура электронов, положение уровня Ферми у полупроводников. Особенно резко эти различия проявляются в свойствах материалов в виде тонких и сверхтонких пленок и ультрадисперсных частиц толщиной (размером) до нескольких десятков нанометров, у которых велик вклад в макросвойства приповерхностных слоев. В приповерхностных слоях таких материалов часто образуются фазовые состояния, отличающиеся от объемных, ослабленные связи в приповерхностных слоях приводят к резкому снижению температуры плавления сверхтонких пленок и т. д.

Среди межфазных границ важное практическое значение имеют границы между двумя твердыми фазами. К ним относятся границы между слоями разных веществ в гетероэпитаксиальных композициях, между полупроводником и диэлектрическим или (и) контактным слоем, между частицами, выделившимися при распаде пересыщенного твердого раствора, и самим раствором и др.

Если обе фазы являются кристаллическими, то межфазные границы могут быть **когерентными** (сопряженными) или **некогерентными** (несопряженными, случайными).

Смысл этого различия поясняет рис. 13.31. В случае когерентных границ кристаллические решетки обеих фаз закономерно связаны между собой (когерентно рассеивают электромагнитные волны), и атомные плоскости одной фазы продолжают с некоторым упругим смещением в другой. Некogerентные границы характеризуются отсутствием отмеченной закономерности и большим значением энергии по сравнению с энергией когерентных границ.

Таблица 13.4. Поверхностное натяжение ($\text{мДж}/\text{м}^2$) на границах веществ в разных агрегатных состояниях

σ	Металлы		Полупроводники	
	Au	Ni	Si	Ge
$\sigma_{\text{тв-г}}$	1400	2100	1350	1000
$\sigma_{\text{ж-г}}$	920	1325	1200	900
$\sigma_{\text{тв-ж}}$	235	250	180	200
$\sigma_{\text{тв-ж}}/\sigma_{\text{тв-г}}$	0,14	0,13	0,2	0,2

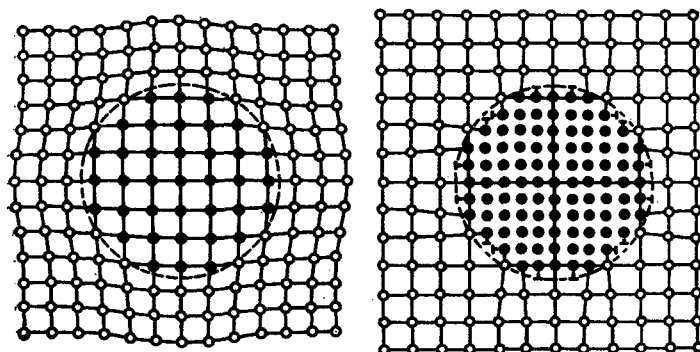


Рис. 13.31. Когерентная (а) и некогерентная (б) межфазные границы

Важной особенностью внешних граней кристалла, поверхностей подложек для эпитаксиальных композиций и других поверхностей, находящихся в равновесии с газовой фазой, является то, что они практически никогда не бывают атомарно гладкими. Они всегда содержат неровности и шероховатости в виде монокристаллических слоев, ступенек, изломов и т. п. Они играют важную роль в процессах эпитаксиального роста, нанесения защитных слоев и др. По мере перехода к наноразмерной микроэлектронике роль этих неровностей возрастает.

Шероховатости вызваны условиями роста, обработкой поверхности, средой, температурой и т. п. Возможные механизмы образования неровностей — флуктуации тепловой энергии, сублимация и десорбция. Число таких неровностей N зависит от температуры по закону

$$N \approx \exp\left(-\frac{U_i}{RT}\right), \quad (13.45)$$

где U_i — энергия образования i -го дефекта, близкая по величине к энергии сублимации. Она является величиной анизотропной, зависящей от прочности межатомных связей во внешних плоскостях (гранях) кристалла, подложки.

Прочность связи тем больше, чем больше ретикулярная плотность атомов в данной плоскости. В алмазной и ГЦК решетках она максимальна в плоскости $\{111\}$ и убывает в порядке $\{111\} \rightarrow \{110\} \rightarrow \{100\} \dots$. Исходя из этого, ше-

роховатость у таких веществ должна быть минимальна на плоскости $\{111\}$ и возрастать в направлении плоскостей с меньшей ретикулярной плотностью.

§ 6. Объемные (трехмерные) несовершенства

К объемным несовершенствам относятся упругие напряжения (упругие деформации), возникающие в объеме кристаллов (твердых тел вообще) под воздействием градиента действующих внешних или внутренних сил: механических, тепловых, градиента межатомных расстояний в сопрягающихся телах и др.

Под упругими напряжениями понимают упругие изменения межплоскостных расстояний на величину меньше межатомных под влиянием напряжений, не превышающих предела упругости. Атомы, бывшие соседними до упругих деформаций, остаются соседними и при наличии упругих напряжений. Упругие напряжения подчиняются закону Гука (1660 г.), устанавливающему количественную связь между величиной сил, вызвавших упругую деформацию, и величиной этой деформации.

В зависимости от объема тела, в котором действуют напряжения, и сил, вызывающих их, различают макро- и микронапряжения¹. **Макронапряжения** возникают всегда под влиянием градиента внешних сил: механических, тепловых и др.

В простейшем случае растяжения имеют место упругое изменение длины образца l $\epsilon = \Delta l/l = E\sigma$ и упругое уменьшение площади поперечного сечения $S\epsilon = \Delta S/S = E\sigma$, где E — модуль упругости (модуль Юнга); $\Delta S/S$ — относительное изменение площади поперечного сечения образца.

Графически упругое состояние замкнутой системы изображают в виде эпюр. Важно уяснить, что в замкнутой системе не могут существовать только напряжения одного знака, причем упругие напряжения разных знаков всегда уравниваются. На эпюре напряжений площади, соответствующие напря-

¹ В литературе макронапряжения иногда называют напряжениями I рода, а микронапряжения — напряжениями II рода.

жениям разных знаков, должны быть равны. Ясно, что удаление части материала нарушает уравновешенность и вызывает перераспределение напряжений.

Простейшим примером уравновешенных макронапряжений могут служить напряжения, возникающие в замкнутой системе, состоящей из слитка, подвешенного к держателю (рис. 13.32, а). В атомных плоскостях слитка возникнут напряжения растяжения, а межплоскостные расстояния возрастают на величину $+\Delta d$. В атомных плоскостях держателя, перпендикулярных к действующей силе, — напряжения сжатия, а межплоскостные расстояния d_0 уменьшатся при этом на величину $-\Delta d$. Величина упругих напряжений в соответствии с законом Гука в держателе σ_d и в слитке σ_c равна соответственно

$$\sigma_d = \frac{E_d}{1-\mu} \varepsilon_0 = \frac{E_d}{1-\mu} (\Delta H - H)_d;$$

$$\sigma_c = E_c \left(\frac{\Delta H}{H_0} \right)_c. \quad (13.46)$$

где E_d и E_c — модули Юнга вещества держателя и слитка; μ — коэффициент Пуассона; ε — упругая деформация, равная $\Delta d/d_0$; H — толщина рассматриваемого слоя.

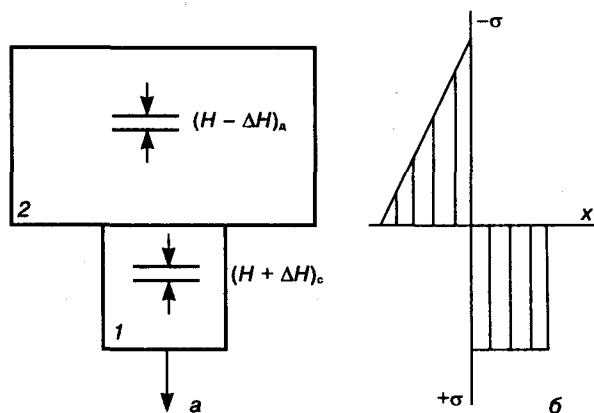


Рис. 13.32. Система «слиток (1) — держатель (2)» (а) и схема эпюры упругих напряжений, возникающих в этой системе: напряжения растяжения в слитке кремния, выращенного по методу Чохральского в стационарном температурном поле, и напряжения сжатия в держателе (б)

Площади на эпюре напряжений (рис. 13.32, б), соответствующие напряжениям растяжения и сжатия, равны.

Под влиянием макронапряжений все атомные плоскости, одинаково ориентированные к действующим силам, испытывают одинаковую относительную деформацию. В случае сжимающих напряжений межплоскостные расстояния будут уменьшаться, в случае растягивающих — увеличиваться. Это означает, что в соответствии с формулой Вульфа—Брегга угол дифракции от этих плоскостей равен углу, синус которого пропорционален порядку отражения $(n) \sin \theta = n\lambda/[2(d \pm \Delta d)]$. Линии рентгенограммы при дифракции от соответствующих атомных плоскостей будут смещаться на угол $\pm \Delta \theta$.

Под **микронапряжениями** понимают напряжения в кристаллическом теле, возникающие за счет разных структурных или фазовых микронеоднородностей внутри этого тела и уравновешивающиеся в малых по сравнению с объемом всего тела объемах.

Основные внутренние источники микронапряжений — точечные дефекты, дислокации и их скопления, частицы вторых фаз, отличающихся удельным объемом от матрицы и др. Особенностью этих микронапряжений является то, что они в большинстве случаев являются анизотропными и потому вызывают анизотропные изменения межатомных расстояний. Характерный пример — напряжения, создаваемые дислокациями. В области, расположенной над линией положительной дислокации, экстраполуплоскость создает напряжения сжатия, под линией дислокации отсутствие полуплоскости вызывает напряжения растяжения. В результате межплоскостные расстояния не будут однородно изменять свою величину в большую или меньшую сторону, как в случае макронапряжений, а будут характеризоваться неоднородным их изменением. В растянутой области значение d будет максимальным у линии дислокации, а выше нее — убывать до исходного значения. В сжатой области значение d изменится от минимального у линии дислокации до исходного по мере удаления вниз от линии дислокации. Таким образом, каждая сис-

тема плоскостей характеризуется не значением d , а значением $d \pm \Delta d$. Соответственно дифракция рентгеновских лучей будет происходить не строго под углом θ , а в интервале углов $\theta \pm \Delta\theta$. Это означает, что дифракционные максимумы (линии рентгенограммы) под влиянием микронапряжений будут размываться (расширяться), а не смещаться, как под влиянием макронапряжений.

Если количество положительных и отрицательных дислокаций приблизительно одинаково, то образец, находясь в напряженном состоянии, не испытывает изгиба. Если же под влиянием тех или иных причин дислокации разных знаков будут аннигилировать, то избыточные дислокации одного знака вызовут изгиб образца. Этот эффект проявляется тем резче, чем тоньше образец (см. гл. 20).

Релаксация макронапряжений чаще всего осуществляется возникновением и движением дислокаций, т. е. пластической деформацией. Но для этого величина приведенного напряжения сдвига $\tau_{пр}$ должна быть выше критического напряжения сдвига $\tau_{кр}$ (см. гл. 13, § 3).

Значения $\tau_{кр}$ сильно зависят от температуры (см. гл. 2), особенно в полупроводниковых материалах, уменьшаясь с повышением температуры по экспоненциальному закону. Из рис. 2.16 следует, что деформация, являющаяся упругой при температурах, когда $\tau_{пр} < \tau_{кр}$, может перейти в пластическую при повышении температуры до значения, когда $\tau_{пр} > \tau_{кр}$. Если же $\tau_{пр}$ окажется выше даже временно-го сопротивления σ_v , то напряжения могут привести к разрушению кристалла (изделия). Поэтому макронапряжения особенно опасны при высоких температурах.

Основные источники возникновения макронапряжений в массивных материалах и тонкопленочных композициях полупроводниковой электроники. В общем случае макронапряжения в теле или системе возникают вслед-

ствие различного характера тех или иных действующих на него внешних или внутренних силовых полей.

Рассмотрим наиболее важные случаи.

1. Монокристаллические слитки:

а) градиент температур в различных макрообъемах и направлениях в слитке, вызванный разными скоростями нагрева (охлаждения) и размерами слитка;

б) градиент химического состава, обусловленный отличием коэффициента распределения легирующих и фоновых примесей от единицы в условиях кристаллизации;

в) резка слитка на пластины (ясно, что удаление части материала нарушает уравнированность макронапряжений и вызывает их перераспределение).

2. Эпитаксиальные композиции (см. гл. 20):

а) гомоэпитаксиальные композиции — различие межатомных расстояний (периодов решетки) в подложке и слое (из-за различия и концентрации примеси) и различия в толщине подложки и слоя;

б) гетероэпитаксиальные композиции — различие химического и фазового состава разных слоев, межатомных расстояний и значений α (КТР), а также их толщин.

3. Межсоединения (металлизация):

а) градиент α (КТР) между основным полупроводниковым материалом и материалами слоев металлизации.

4. Пластически деформированные материалы:

а) однослойные материалы — разница в скорости течения материала внешних и внутренних слоев за счет действия сил трения между инструментом и деформируемым материалом (экструзия, волочение, прокатка и др.);

б) многослойные материалы — то же плюс различие в α (КТР) у материалов разных слоев в случае деформации при повышенных температурах.

Глава 14

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФАЗАХ

§ 1. Некоторые вопросы термодинамики поверхностных явлений

Межфазная поверхность и приповерхностные слои фазы обладают свойствами, отличными от свойств объема фазы. Особые свойства поверхности и приповерхностных слоев, а также процессы адсорбции и десорбции играют доминирующую роль в формировании свойств полупроводниковых приборов, размеры которых соизмеримы с толщиной приповерхностного слоя. Кроме того, на межфазной поверхности¹ и в приповерхностных слоях протекают процессы, связанные с фазовыми переходами. Следует также помнить, что каждый атом (ион), находящийся в объеме фазы, в какой-то момент времени (в условиях соответствующего фазового перехода) находился на поверхности и, возможно, несет на себе следы этого пребывания.

При рассмотрении поверхностных явлений на межфазных границах необходимо учитывать, что многие свойства фаз, в том числе и поверхностные, зависят от их размеров. Особенно резко различаются по свойствам фазы, линейные размеры которых соизмеримы с десятком нанометров, и фазы, линейные размеры которых превышают десятки–сотни микрометров. В связи с этим введем представление о макро- и нанофазах. Макрофаза — это фаза, размеры которой в каждом из трех взаимноперпендикулярных направлений превышают ~30—100 нм. Нанофаза — это фаза, линейные размеры которой хотя бы в одном из трех взаимноперпендикулярных направлений меньше ~10—15 нм (меньше нескольких межатомных расстояний). В случае твердого со-

стояния нанофазы могут представлять собой монокристаллы (наномонокристаллы). В связи с тем, что в литературе получили распространение понятия «нанокристаллы» и «нанокристаллические материалы», дадим им определения. **Нанокристалл** — это однофазный поликристалл, линейные размеры зерен которого меньше ~10—15 нм. **Нанокристаллические материалы** — это многофазные поликристаллические материалы, линейные размеры зерен в которых меньше ~10—15 нм. Основные различия между наномонокристаллами, нанокристаллами (фактически нанополикристаллами) и нанокристаллическими материалами сводятся к следующему.

1. Наномонокристалл, в отличие от нанокристаллов и нанокристаллических материалов, может быть получен в равновесном состоянии.

2. Нанокристалл имеет внутрифазные (межзеренные) границы.

3. Нанокристаллический материал имеет межфазные и внутрифазные (межзеренные) границы.

В настоящей главе рассмотрены поверхностные явления преимущественно на межфазных границах раздела макрофаз; однако в отдельных случаях приводятся оценки поверхностных явлений в нанофазах.

На поверхности кристалла происходит обрыв кристаллической решетки. Число ближайших соседей у каждого атома на поверхности (координационное число на поверхности $Z_{кп}$) отличается от числа ближайших соседей в объеме (координационного числа в объеме Z_k). Обычно

$$Z_k > Z_{кп}, \quad (14.1)$$

но бывают и обратные ситуации.

¹ В данной главе рассмотрены те явления, которые реализуются на межфазных поверхностях, и не рассмотрены те, которые протекают на внутрифазовых поверхностях, поэтому в тексте этой главы вместо термина «межфазная поверхность» будем употреблять термин «поверхность».

Значения $Z_{к.л}$ различны для различных кристаллографических плоскостей.

На поверхности кристалла возникают свои типы химических связей и структуры, отличные от химических связей и структуры в объеме кристалла: происходит «атомная реконструкция поверхности кристалла», которая, как правило, приводит к смещению атомов из их исходных положений в узлах решетки объемного кристалла. При этом на поверхности формируется двумерная решетка. Поверхностную решетку описывают во многих случаях с помощью параметров реконструкции ($m \times n$), которые характеризуют изменение векторов трансляции элементарной ячейки двумерной решетки по сравнению с векторами трансляций в объеме кристалла. Например, параметр (2×3) свидетельствует о том, что вектор трансляции в одном направлении увеличился вдвое, а в другом — втрое, а при параметре (1×1) вектор трансляции остался таким же, как и в объеме (в соответствующих кристаллографических направлениях). При возникновении поверхностных химических связей межатомные расстояния изменяются не только на поверхности кристалла, но и в приповерхностном слое: изменяются межплоскостные расстояния $\langle d \rangle$, т. е. происходит релаксация поверхностного слоя кристалла. Вследствие этого понижается энергия валентных электронов атомов, находящихся на поверхности кристалла. Таким образом, по атомной структуре, а следовательно, и по свойствам поверхность (точнее, приповерхностные слои) и объем кристалла различаются, причем эти различия могут быть существенными. Особыми поверхностными свойствами обладают наномонокристаллы. Атомное строение поверхности зависит от среды, в которой находится кристалл. Поверхность кристалла может содержать структурные дефекты.

Термодинамической характеристикой поверхности является поверхностная энергия или **поверхностное натяжение** σ , которое представляет собой работу образования в равновесных условиях поверхности единичной площади на границе раздела фаз.

Поверхностное натяжение зависит от природы фаз, находящихся в равновесии, а так-

же от температуры и величины внешних сил, в поле которых находится рассматриваемая фаза; для твердого тела оно еще и кристаллографически анизотропно

$$\sigma = f(\phi\{hkl\}, T, P...). \quad (14.2)$$

По смыслу поверхностное натяжение — это термодинамический потенциал, так как принципиально оно полностью может быть превращено в работу.

В первом приближении приповерхностные слои можно рассматривать как поверхностные фазы переменного состава, свойства которых являются функцией расстояния от границы раздела фаз. В ряде случаев в условиях твердого состояния наномонокристаллы можно считать аналогами поверхностных фаз. Однако в общем случае поверхностные натяжения наномонокристалла (так же как и в целом поверхностное натяжение нанофазы) отличается от поверхностного натяжения макрофазы.

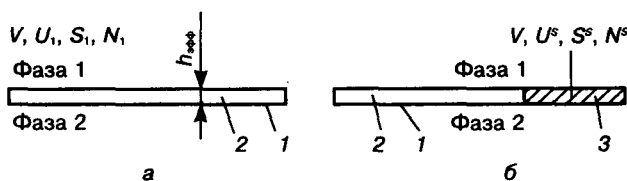


Рис. 14.1. Схема образования новой поверхности (поверхностного слоя) на границе раздела двух фаз:
а — граница раздела двух фаз; б — граница раздела двух фаз, увеличение за счет приращения «поверхностной фазы» объемом V (1 — физическая поверхность раздела; 2 — поверхностная фаза со стороны фазы 1; 3 — приращение поверхностной фазы)

Рассмотрим термодинамические параметры «поверхностной фазы» (схема ее образования приведена на рис. 14.1). Предположим, что «поверхностная фаза» создается в результате переноса части макрофазы объемом V на границу раздела, при этом объем «поверхностной фазы» равен V . Величиной работы, затрачиваемой на перенос, пренебрежем.

При создании (приращении) новой «поверхностной фазы» со стороны одной из двух граничащих фаз полная внутренняя энергия системы изменяется на величину

$$\Delta U = U^s - U_1, \quad (14.3)$$

где U^s — полная внутренняя энергия создаваемой поверхностной фазы объемом V ; U_1 — полная внутренняя энергия части макрофазы объемом V .

Очевидно, что

$$\Delta U = T(S^s - S_1) + \mu(N^s - N_1) + \sigma A, \quad (14.4)$$

где N^s , N_1 — количество частиц в поверхностной фазе объемом V и в части макрофазы объемом V соответственно; A — приращение поверхности раздела двух фаз; μ — химический потенциал; S^s , S_1 — энтропия поверхностной фазы и объема соответственно; T — температура.

Перейдем к удельным величинам

$$\frac{\Delta U}{A} = T \frac{(S^s - S_1)}{A} + \mu \frac{N^s - N_1}{A} + \sigma \quad (14.5)$$

и новым обозначениям

$$U_s = TS_s + \mu\Gamma + \sigma, \quad (14.6)$$

где U_s — поверхностное уплотнение полной внутренней энергии системы, $U_s = \Delta U/A$; S_s — поверхностное уплотнение энтропии, $S_s = (S^s - S_1)/A$; Γ — поверхностное уплотнение вещества или *адсорбция*¹ (положительная или отрицательная), $\Gamma = (N^s - N_1)/A$.

По определению

$$F_s = U_s - TS_s = \mu\Gamma + \sigma, \quad (14.7)$$

где F_s — поверхностное уплотнение свободной энергии.

Из (14.7) следует, что

$$F_s \neq \sigma. \quad (14.8)$$

В общем случае при возникновении «поверхностной фазы» работа затрачивается не только на создание поверхности, но и на изменение плотности вещества в приповерхностном слое.

Полученные результаты могут быть обобщены на случай многокомпонентной системы, в частности

$$F_s = \sigma + \sum_{i=1}^k \mu_i \Gamma_i, \quad (14.9)$$

где k — число компонентов в системе; μ_i , Γ_i — химический потенциал и адсорбция i -го компонента соответственно.

Толщина «поверхностной фазы» $h_{\text{эф}}$ (см. рис. 14.1) равна расстоянию от физической поверхности раздела фаз до гипотетической поверхности, вблизи которой свойства фазы не отличаются от ее свойств в объеме. Положение этой гипотетической поверхности можно определить по характеру изменения ряда свойств, причем в общем случае положение ее для различных свойств различно.

Положение этой поверхности можно задать, например, условием, что на ней адсорбция равна нулю

$$\Gamma = 0. \quad (14.10)$$

Следовательно,

$$h_{\text{эф}} = - \frac{\Gamma}{\rho_1 - \rho_s} = \frac{\Gamma}{\rho_s - \rho_1}, \quad (14.11)$$

где ρ_s , ρ_1 — плотность поверхностной и объемной фазы соответственно.

Введение представления о толщине поверхностной фазы ($h_{\text{эф}}$) позволяет дать новое (дополнительное) определение наномонокристаллу.

Наномонокристалл — это монокристалл, линейные размеры которого хотя бы в одном из трех взаимно перпендикулярных направлений равны (или меньше) удвоенной толщине поверхностной фазы ($\leq 2h_{\text{эф}}$).

В общем случае адсорбцию целесообразно выражать через концентрации адсорбирующихся веществ (компонентов):

$$\Gamma = \frac{N^s - N_1}{A} = h_{\text{эф}}(C^s - C_1), \quad (14.12)$$

где C^s , C_1 — концентрация примеси в поверхностном слое и в объеме фазы соответственно, при $A = V/h_{\text{эф}}$.

¹ В условиях однокомпонентной системы адсорбцию называют автоадсорбцией.

Известно, что

$$C^s = f(x). \quad (14.13)$$

Тогда адсорбцию оценивают по уравнению

$$\Gamma = \int_0^{h_{\text{эф}}} (C^s - C_1) dx. \quad (14.14)$$

В случае двусторонней адсорбции

$$\Gamma = \int_0^{h_{\text{эф}1}} (C_1^s - C_1) dx + \int_0^{h_{\text{эф}2}} (C_2^s - C_2) dx, \quad (14.15)$$

где индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазам соответственно.

В условиях равновесия скорости адсорбции и десорбции равны, однако при нарушении равновесной концентрации в приповерхностном слое время релаксации τ существенно зависит от природы находящихся в равновесии фаз и температуры равновесия:

$$v_{\text{адс}} = \frac{d\Gamma}{d\tau}, \quad (14.16)$$

где $v_{\text{адс}}$ — результирующая скорость адсорбции.

В условиях равновесия

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = 0. \quad (14.17)$$

Примеси могут адсорбироваться на поверхности раздела фаз, десорбироваться с нее, а также находиться в одинаковой концентрации на поверхности и в объеме фазы. Примеси, у которых величина адсорбции положительна ($\Gamma > 0$), называют **поверхностно-активными**; примеси, у которых величина адсорбции отрицательна ($\Gamma < 0$), — **поверхностно-инактивными**; а примеси, у которых величина адсорбции равняется нулю, — **буферными**. Адсорбция примеси в первом приближении связана с ее влиянием на поверхностное натяжение растворителя следующим соотношением:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (14.18)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Можно показать, что в случае поверхностно-активных примесей $d\sigma/dC < 0$, в случае поверхностно-инактивных $d\sigma/dC > 0$, а в случае буферных $d\sigma/dC = 0$. Поэтому величина $d\sigma/dC$ получила название **поверхностной активности растворенного вещества**.

На границах раздела фаз твердое тело—пар, твердое тело—газ, твердое тело—жидкость и твердое тело—твердое тело протекают процессы двусторонней адсорбции. Существует корреляция между строением изотерм поверхностного натяжения и строением диаграмм фазового равновесия систем, в которых, в частности, образуются конгруэнтно плавящиеся полупроводниковые соединения с небольшим смещением от стехиометрии. В качестве иллюстрации на рис. 14.2¹ приведены изотермы поверхностного натяжения в системах

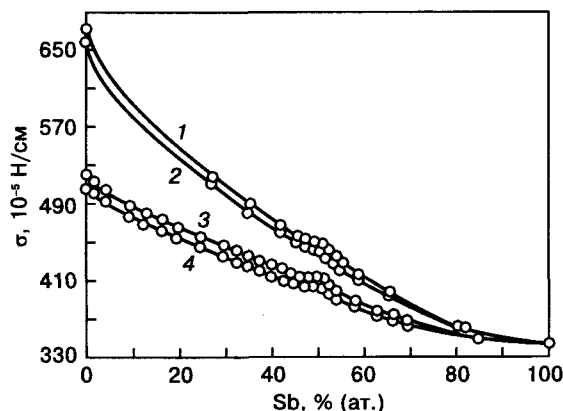


Рис. 14.2. Изотермы поверхностного натяжения в системах Ga—Sb (1, 2) и In—Sb (3, 4) при следующих температурах T , °C: 1 — 725; 2 — 800; 3 — 500; 4 — 700

In—Sb и Ga—Sb. Подобная корреляция также наблюдается в значительном количестве систем, в частности в системе In—As². Однако диаграммы фазового равновесия не описывают составы «поверхностных фаз», находящихся в равновесии с объемными фазами (рис. 14.3). Существует корреляция между величиной σ легирующей добавки и ее поведением в растворителе — полупроводниковой фазе (см. гл. 19).

¹ Дашевский М. Я., Кукуладзе Г. В., Лазарев В. Б., Миргаловская М. С. // Рост кристаллов. — М.: Наука, 1968. — Т. 8. С. 104—107.

² Серебрякова Л. И., Пастухов Э. А., Денисов В. М. // Расплавы. 1999. Т. 8. № 6. С. 3.

§ 2. Физические свойства поверхности полупроводниковых фаз

На поверхности кристалла и в приповерхностных слоях возникает электронная структура, отличная от электронной структуры объема кристалла. В связи с этим на поверхности кристалла и в приповерхностном слое появляются поверхностные энергетические уровни.

В кристалле с атомарно чистыми поверхностями существуют поверхностные уровни — **уровни Тамма**, теоретически рассчитанные И. Е. Таммом в 1932 г. и экспериментально подтвержденные 30 лет спустя. Уровни Тамма возникают вследствие обрыва хода периодического потенциала кристалла на поверхности. Возникновение их рассмотрим на примере образования уровней в одномерном полубесконечном кристалле (рис. 14.4). Начало коор-

динат совмещено с поверхностью ($x = 0$). Пусть ход потенциала U в кристалле описывается рядом периодически повторяющихся равноотстоящих друг от друга прямоугольных барьеров, причем крайний барьер отличается от остальных. Период потенциала равен $a + b$.

Волновая функция ψ_1 электрона, движущегося в поле одномерного потенциала ($x > 0$), выражается решением уравнения Шредингера (см. гл. 1):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + U(x) \psi_1 = E \psi_1. \quad (14.19)$$

Волновая функция ψ_2 со стороны вакуума ($x < 0$) описывается решением уравнения Шредингера вида

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + U_0 \psi_2 = E \psi_2, \quad (14.20)$$

где U_0 — потенциал на поверхности при $x = 0$.

Решения уравнений (14.19) и (14.20) должны быть сшиты в плоскости $x = 0$ так, чтобы функция ψ и ее производные были непрерывны. Сшивание этих функций и приводит к обоснованию возможности появления поверхностных энергетических уровней, расположенных в запрещенной зоне кристалла.

Плотность уровней Тамма соизмерима с плотностью атомов на поверхности кристалла ($\sim 10^{14} - 10^{15}$ ат./см²) и различна для различных кристаллографических плоскостей.

Наряду с указанными уровнями в реальных кристаллах могут возникать поверхностные уровни, связанные с примесями (в том числе и с адсорбированными), дефектами и т. п. Концентрация (плотность) указанных уровней зависит не только от концентрации примесей, но и от обработки поверхности кристалла и среды, в которой он находится, и может изменяться в широких пределах. В кристаллах с неидеальными поверхностями эти уровни играют определяющую роль.

Расшифровка природы поверхностных энергетических уровней — сложная экспериментальная задача. Важно не только разработать методы надежного определения природы этих уровней, но и методы направленного введения в кристалл заданных поверхностных уровней с заданной плотностью (**поверхност-**

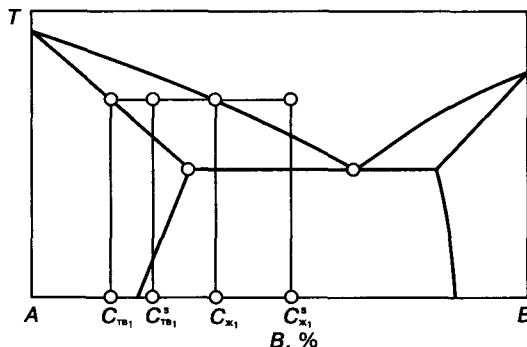


Рис. 14.3. Гипотетическая диаграмма фазового равновесия, на которой указаны составы «поверхностных фаз» C_{TB1}^s и $C_{Ж1}^s$ при температуре T_1 . В системе возможны равновесия типа $C_{TB1} \rightleftharpoons C_{TB1}^s \rightleftharpoons C_{Ж1}^s \rightleftharpoons C_{Ж1}$

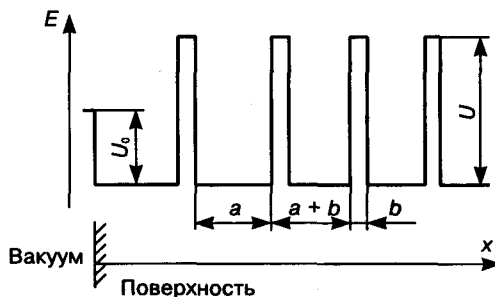


Рис. 14.4. Ход потенциала в одномерном полубесконечном кристалле

ное микролегирование), а также методы создания структур, построенных из заданных поверхностей различных веществ, с тем, чтобы формировать полупроводник с заданными свойствами. В научной литературе появился термин «инженерия зонных структур» (band structure engineering). Развитие технологии создания гетероэпитаксиальных структур уже сегодня позволяет получать многослойные структуры, в которых толщина эпитаксиального слоя контролируется с точностью до межатомного расстояния. Если толщины эпитаксиальных слоев достаточно малы (составляют десятки—сотни межатомных расстояний, т. е. фактически представляют собой поверхность и прилегающие к ней приповерхностные слои), то эти гетероэпитаксиальные структуры называют **сверхрешетками**. В сверхрешетках реализуются новые зонные структуры, создание которых связано с тем, что их строением можно управлять, изменяя толщину слоя. В них возникает новая периодичность, целенаправленно создаваемая при их изготовлении, которая налагается на периодичность атомных структур кристаллов. Важную роль в формировании свойств сверхрешеток играют границы раздела гетероэпитаксиальных слоев, строением которых также можно целенаправленно управлять, в том числе управлять плотностью уровней Тамма. Итак, сверхрешетки — это новый искусственный класс полупроводниковых материалов, создаваемый с использованием инженерии зонных структур и открывающий дополнительные возможности для формирования структур с заданным набором физических свойств.

Поверхностные электрически активные уровни приводят к образованию приповерхностного слоя объемного (пространственного) заряда, протяженность которого зависит от природы полупроводника и концентрации в нем носителей. Протяженность области объемного заряда можно изменять наложением внешних полей на полупроводник. Возникновение области объемного заряда рассмотрим на примере полупроводника n -типа проводимости с акцепторными поверхностными уровнями в запрещенной зоне (рис. 14.5). Поверхностные уровни захватывают электроны из

зоны проводимости и из валентной зоны, если вследствие изгиба зон часть поверхностных уровней оказывается в валентной зоне и заряжается отрицательно. При этом приповерхностный слой заряжается положительно, так как в нем имеются ионизованные некомпенсированные доноры. Таким образом, возникает двойной заряженный слой — слой объемного заряда, при этом кристалл в целом остается электронейтральным.

Протяженность области объемного (пространственного) заряда принимают равной **дебаевскому радиусу экранирования** r_0 , т. е. расстоянию, на котором восстанавливается электронейтральность среды (любой локализованный электрический заряд нейтрализуется подвижными зарядами). Для собственного полупроводника

$$r_0 \approx \sqrt{\frac{\epsilon kT}{8\pi e^2 n_i}}, \quad (14.21)$$

а для примесного электронного полупроводника

$$r_0 \approx \sqrt{\frac{\epsilon kT}{4\pi e^2 n}}, \quad (14.22)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость; n_i , n — концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике и примесном соответственно; k — постоянная Больцмана; T — температура; e — заряд электрона.

Протяженность области объемного заряда зависит от концентрации носителей: чем

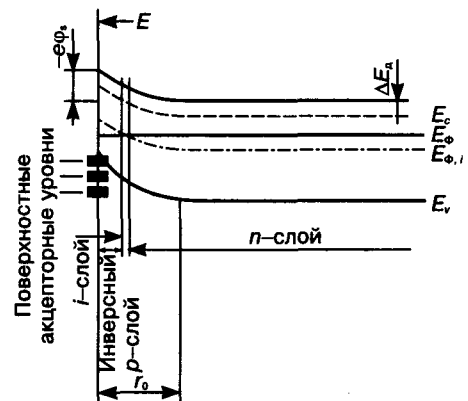


Рис. 14.5. Схема расположения энергетических уровней на поверхности и в объеме полупроводника n -типа проводимости.
 r_0 — дебаевский радиус экранирования

она меньше, тем больше протяженность этой области. В собственных полупроводниках $r_0 \geq 10^{-4}$ см, а в сильно легированных полупроводниках и металлах $r_0 \geq 10^{-7}$ см.

Образование области объемного (пространственного) заряда в полупроводнике можно рассматривать как возникновение одной или двух (в случае инверсионного слоя) поверхностных электрических фаз.

Если толщина объемного слоя кристалла мала и соизмерима с протяженностью области объемного заряда, то свойства поверхностной фазы будут определять свойства всего кристалла (**размерный эффект**). В ряде случаев такое явление характерно для наномонокристаллов.

В слое объемного заряда существует электрическое поле, в рассматриваемом случае оно направлено к поверхности полупроводника. Взаимодействие зарядов, находящихся на поверхности и в приповерхностном слое, приводит к искривлению энергетических зон и к изменению концентрации носителей в приповерхностном слое.

Электростатический потенциал на поверхности обозначим через φ_s , а в объеме — через φ_0 . Тогда в любой точке области объемного заряда

$$\varphi = \varphi_s - \varphi_0. \quad (14.23)$$

Величина изгиба зон на поверхности составит $e\varphi_s$. Если изгиб зон настолько значителен, что в приповерхностном слое уровень Ферми располагается в нижней половине запрещенной зоны (см. рис. 14.5), у поверхности возникает слой *p*-типа (инверсионный), протяженность которого, как правило, значительно меньше, чем протяженность области пространственного заряда (концентрация в инверсионном слое неосновных носителей больше, чем концентрация основных). Между слоями *p*- и *n*-типов располагается *i*-слой с приблизительно такой же концентрацией носителей, как в собственном полупроводнике при рассматриваемой температуре.

Существование поверхностных уровней может приводить и к другим ситуациям. На поверхности могут возникать слои с большей

или меньшей (соответственно обогащенные или обедненные слои) по сравнению с объемом полупроводника концентрацией основных носителей. При

$$\varphi_s = \varphi_0 \quad (14.24)$$

не происходит искривления зон на поверхности (случай плоских зон).

Появление поверхностных уровней приводит к изменению ряда свойств полупроводника. В частности, изменяется термоэлектронная (термодинамическая) работа Φ выхода электрона, под которой понимают работу выхода электрона с уровня Ферми E_F на уровень свободного электрона E_0 в вакууме. Рассмотрим это на примере полупроводника, у которого зоны изгибаются вниз (рис. 14.6). Опреде-

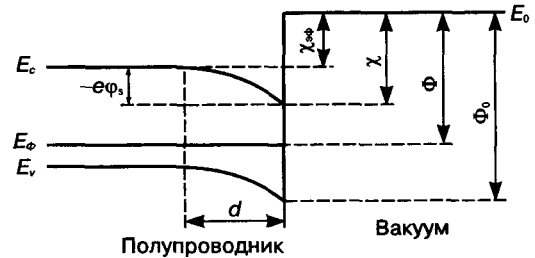


Рис. 14.6. Схема расположения энергетических уровней на поверхности полупроводника: Φ — термодинамическая работа выхода электрона; φ_0 — оптическая работа выхода электрона; χ — электронное сродство; $\chi_{\text{эф}}$ — эффективное электронное сродство; E_0 — уровень свободного электрона в вакууме

лим положение уровня свободного электрона в вакууме E_0 , отложив от дна зоны проводимости электронное сродство χ . Из рис. 14.6 видно, что величина $\Phi = E_0 - E_F$ уменьшается на $e\varphi_s$ (в случае изгиба зон вверх значение Φ возрастает).

Можно показать, что в ряде случаев

$$\sigma \sim \Phi. \quad (14.25)$$

Легирование полупроводников влияет на значение как σ , так и Φ . Установлено, что простые доноры являются в полупроводниках и поверхностно-активными добавками, они снижают и Φ , и σ . Изгиб зон (или его отсут-

ствие) не влияет на оптическую работу выхода электрона Φ_0 чистого полупроводника, которая определяет минимальную энергию фотона (красная граница фотоэмиссии), необходимую для выбивания электрона в вакуум:

$$\Phi_0 = h\nu_{\min},$$

где $\nu_{\min}$ — минимальная частота фотона.

Статистику заполнения поверхностных состояний носителями рассмотрим на примере полупроводника с акцепторными поверхностными состояниями. Пусть в полупроводнике присутствуют не взаимодействующие друг с другом поверхностные центры t -сортов ($1 < t < j$), и каждому центру соответствует разрешенный поверхностный энергетический уровень E_t в запрещенной зоне полупроводника. Вероятность заполнения этих уровней носителями подчиняется статистике Ферми—Дирака и определяется положением E_t относительно уровня Ферми. Функция распределения для электронов имеет вид

$$f_n(E_t) = \frac{1}{1 + \exp[(E_t - E_F)/kT]}. \quad (14.26)$$

Запишем уравнение для концентрации уровней одного сорта, занятых электронами:

$$n_t = N_t f_n(E_t) = \frac{N_t}{1 + \exp[(E_t - E_F)/kT]}, \quad (14.27)$$

где N_t — плотность поверхностных уровней одного сорта. Концентрация электронов, захваченных на все поверхностные уровни, описывается как

$$n_{\text{тобщ}} = \sum_{t=1}^{t=j} N_t f_n(E_t). \quad (14.28)$$

Протяженность области объемного заряда зависит от полноты заполнения поверхностных уровней, а следовательно, от концентрации нескомпенсированных поверхностных центров: чем выше эта концентрация, тем больше протяженность области объемного заряда.

В общем случае электропроводность поверхностного слоя (слоя объемного заряда) отличается от электропроводности объема кри-

сталла в связи с разной концентрацией носителей заряда и с разной подвижностью на поверхности и в объеме кристалла. Изменение подвижности носителей обусловлено тем, что вблизи поверхности уменьшается длина свободного пробега. Влияние рассеяния поверхностью носителей заряда на их подвижность существенно лишь в случае сильно обогащенного или инверсионного слоя.

§ 3. Поверхностные свойства некоторых алмазоподобных полупроводников

Кремний и германий. Поверхностные натяжения на границе жидкость—газ для кремния и германия равны $720 \cdot 10^{-5}$ и $640 \cdot 10^{-5}$ Н/см соответственно при температурах, близких к температурам их кристаллизации.

Существует корреляция между величиной $\sigma_{\text{ж-г}}$ (или $\sigma_{\text{ж-т}}$) и порядковым номером элемента IVB подгруппы: чем выше порядковый номер, тем ниже поверхностное натяжение элемента, а следовательно, тем ниже термодинамическая работа выхода электрона.

Температурные зависимости (значения температуры взяты в Кельвинах) поверхностного натяжения для Si и Ge на границе жидкость—газ представлены ниже:

$$\sigma_{\text{ж-г}}^{\text{Si}} = 720 \cdot 10^{-5} + (T - 1683) \frac{d\sigma}{dT};$$

$$\sigma_{\text{ж-г}}^{\text{Ge}} = 640 \cdot 10^{-5} + (T - 1215) \frac{d\sigma}{dT}.$$

Температурный коэффициент поверхностного натяжения равен для кремния $d\sigma_{\text{ж-г}}/dT = -9,5 \cdot 10^{-7}$ Н/(см · К), для германия $d\sigma_{\text{ж-г}}/dT = -9,2 \cdot 10^{-7}$ Н/(см · К).

Как правило, элементы подгрупп VB и VIB (простые и сложные доноры в твердых германии и кремнии) являются поверхностно-активными добавками в жидком германии и кремнии

$$d\sigma/dC_{\text{VB (или VIB)}} < 0.$$

Электрические свойства атомно чистых поверхностей кремния исследовали на монокристаллах, поверхности которых были под-

вергнуты бомбардировке ионами аргона, а затем отожжены в течение 10—12 ч при 1000 К в высоком вакууме (~ 10 нПа). Установлено два типа поверхностных состояний: донорное E_{t1} и акцепторное E_{t2} (рис. 14.7). Параметры электронных состояний, выявленных на поверхностях $\{111\}$, $\{110\}$ и $\{100\}$ в кремнии, приведены в табл. 14.1.

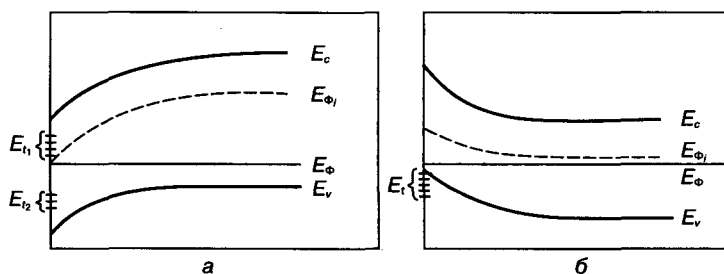


Рис. 14.7. Поверхностные состояния в чистом кремнии (а) и в чистом германии (б)

Таблица 14.1. Свойства поверхностей кремния

Ориентация поверхности	$d_s/d_{об}^*$	$E_c - E_{t1}$, эВ	$E_{t1} - E_v$, эВ
(111)	7	$0,50 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,05$
(110)	4	$0,42 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,05$
(100)	2	$0,37 \pm 0,05$	$0,34 \pm 0,05$

* $d_s/d_{об}$ — отношение межатомных расстояний на поверхности (d_s) и в объеме ($d_{об}$).

Эффективная концентрация поверхностных состояний равна $\sim 10^{14}$ ат./см². Энергия активации поверхностных состояний зависит от ориентации поверхностей: на плоскостях $\{111\}$, строение которых на поверхности сильнее всего отличается от строения этих плоскостей в объеме кристалла, наблюдаются наибольшие поверхностные потенциалы, наибольшее значение $d_s/d_{об}$ и наивысшая энергия активации (см. табл. 14.1).

На поверхностях и в приповерхностных слоях кремния, по-видимому, происходит регибридизация или дегибридизация химических связей, т.е. **атомная реконструкция поверхностей**. Строение поверхностных связей различно на различных кристаллографических плоскостях. На поверхностях

кремния образуются сложные цепочечные структуры, причем для каждой кристаллографической поверхности характерна своя двумерная элементарная ячейка: (2×1) на свежеприготовленной (свежесколотой) поверхности, а затем перестройка в (7×7) на плоскостях $\{111\}$ (рис. 14.8)¹, (2×2) (или 4×4) на плоскостях $\{100\}$. Поверхностная структура ряда плоскостей зависит от температуры. Так, несколько структур возникает на плоскостях $\{110\}$. Поведение примесей на поверхности в общем случае отличается от поведения их в объеме кристалла. Например, алюминий — простой акцептор в объеме кремния — на ряде поверхностей кристалла кремния ведет себя как донор.

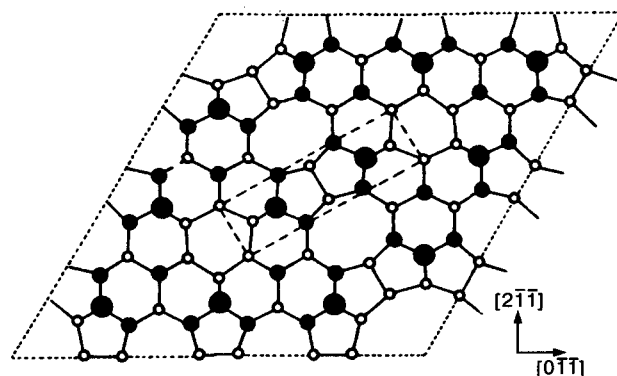


Рис. 14.8. Схематичное изображение (вид сверху) поверхности кремния (111) 7×7 . Показаны атомы, принадлежащие трем слоям. Выделена элементарная ячейка, в каждой вершине которой расположена «большая» («глубокая») вакансия

Поверхность кремния легко адсорбирует газы, в частности такие, как кислород и водород (рис. 14.9)². Процесс адсорбции обычно протекает в две стадии:

- 1) быстрое образование первого монослоя (**хемосорбция**);
- 2) медленное образование последующих адсорбированных слоев ($N_{ат} \sim \lg \tau$, где $N_{ат}$ — концентрация адсорбированных атомов; τ — время ожидания).

При исследовании атомно чистых поверхностей германия (как и в случае кремния, полученных с помощью ионной бомбардиров-

¹ Бехштетт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. — М.: Мир, 1990.

² Галаев А. А., Пархоменко Ю. Н., Блиев А. П. // Изв. АН СССР. Кристаллография. 1980. Т. 25. № 4. С. 883.

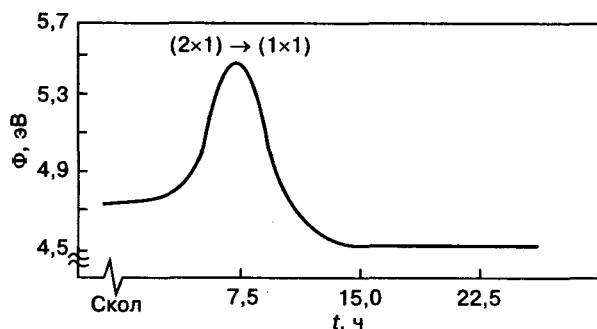


Рис. 14.9. Изменение термодинамической работы выхода электрона в кремнии на плоскостях {111} (на плоскостях скола) в зависимости от времени экспозиции в вакууме $\sim (1-4) \cdot 10^{-7}$ Па

ки и длительного отжига в высоком вакууме) установлено, что на плоскостях {111} возникают структуры с двумерной решеткой (2×1) , а затем происходит перестройка ее в (2×8) , а на плоскостях {100} — с решеткой (4×4) (или 2×2). Изучены также электрические свойства поверхностей {111}Ge: вблизи поверхности возникают акцепторные состояния, расположенные у потолка валентной зоны (см. рис. 14.7), их плотность равна $\sim 10^{14}$ ат./см².

Эти состояния связаны с уровнями Тамма. Отрицательный заряд, сосредоточенный на поверхностных уровнях, создает поверхностное электрическое поле высокой напряженности ($\sim 10^4$ — 10^5 В/см) и дырочную поверхностную проводимость независимо от знака основных носителей в объеме кристалла.

Как и в случае кремния, поверхности германия легко адсорбируют газы, особенно кислород. Процесс окисления также протекает в две стадии.

Адсорбция газов влияет в германии на величину изгиба зон у поверхности, плотность поверхностных состояний и поверхностную проводимость.

Антимонид индия и арсенид галлия. Значения $\sigma_{ж-г}$ для GaAs и InSb равны $470 \cdot 10^{-5}$ и $430 \cdot 10^{-5}$ Н/см соответственно, при температурах, близких к температурам их кристаллизации; значения $\sigma_{тв-г}$ выше, чем значения $\sigma_{ж-г}$. Как и в случае элементарных алмазо-

подобных полупроводников, в соединениях типа $A^{III}B^V$ (также и в соединениях $A^{II}B^VI$ и в тройных алмазоподобных соединениях, например в $A^{II}B^{IV}C_2^V$) существуют корреляции между поверхностным натяжением и средним атомным номером соединения, а также между значением поверхностной энергии и средним атомным номером.

На рис. 14.10 приведен график зависимости удельной поверхностной энергии плоскостей {111} и {100} некоторых соединений типа $A^{III}B^V$ от среднего атомного номера; F_s коррелирует с $\sigma_{тв-г}$, но они не равны — см. уравнение (14.7).

Строение поверхности кристаллов $A^{III}B^V$ отличается от строения объема, причем полярные поверхности построены различным образом (см. гл. 4). В табл. 14.2 приведены данные о двумерной структуре атомно чистых поверхностей GaAs и InSb, полученные на основании дифрактограмм, снятых на «медленных» электронах.

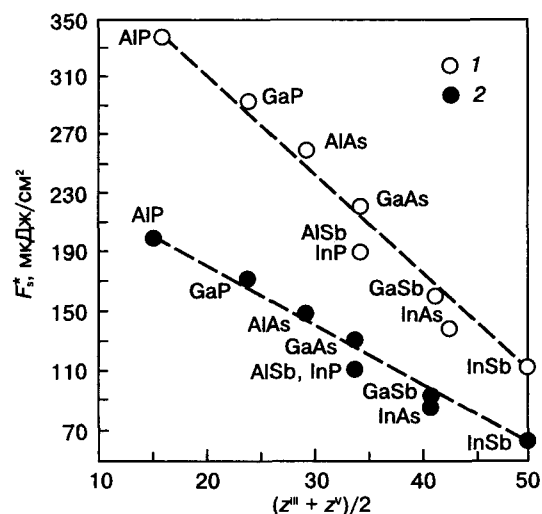


Рис. 14.10. Корреляция в соединениях $A^{III}B^V$ между свободной поверхностной энергией F_s кристаллографических плоскостей {100} (1) и {111} (2) и их средним атомным номером $(z''' + z'')/2$

Таблица 14.2. Строение поверхностей InSb и GaAs

Соединение	Поверхность	Условия образования поверхности	Поверхностная структура (двухмерная)
InSb	A {111}	Ионная бомбардировка, отжиг при 350—400 °С	A {111} — (2×2)
	B {111}		B {111} — (3×3)
GaAs	A {111}	Ионная бомбардировка, отжиг при 450 °С	A {111} — (2×2)
	B {111}		B {111} — (3×3)

Как и в случае элементарных алмазоподобных полупроводников, на поверхностях двойных алмазоподобных соединений, по-видимому, происходит регибридизация химических связей, и поверхностные связи являются смешанными, причем связи на полярных плоскостях (например, на $A \{111\}$ и $B \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$) отличаются друг от друга. Вероятно, существуют различия в поверхностных связях между отдельными соединениями типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, обусловленные неодинаковой долей ионной и металлической составляющих в связях.

Термодинамическая работа выхода электрона Φ различна на поверхностях $A \{111\}$ и $B \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ антимонида индия и арсенида галлия¹ (табл. 14.3). Следовательно, и электронная

Таблица 14.3. Свойства поверхностей InSb и GaAs

Соединение	Ориентация поверхности	Термодинамическая работа выхода электрона, эВ	Сродство к электрону, эВ
InSb	$A \{111\}$	$4,42 \pm 0,1$	—
	$B \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$	$4,58 \pm 0,02$	—
GaAs	$A \{111\}$	4,23	3,06
	$B \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$	4,85	2,92
	$\{110\}$	4,31	3,04

Примечание. Данные для InSb приведены по работе: Галаев А. А. // Поверхностные явления в расплавах. — Киев: Наук. думка, 1968. — С. 229; для GaAs — по работе: Арсеньев-Гейль А. Н., Черников Н. Г., Горюнов А. В. // Проблемы современной физики. — Л.: Наука, 1980. — С. 76.

структура поверхностей $A \{111\}$ и $B \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ у этих соединений также различна. Поверхность $\{110\}$ в соединениях типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ не полярна, и в арсениде галлия она сохраняет те же межатомные расстояния, что и в объеме кристалла, ее двумерная структура — (1×1) .

Оценки показывают, что энергии активации и плотность уровней Тамма различны для разных плоскостей арсенида галлия и анти-

монида индия. Элементы VIB подгруппы — простые доноры в соединениях $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ — являются поверхностно-активными добавками в арсениде галлия и антимониде индия; они снижают значение σ и, по-видимому, должны снижать Φ . Наряду с чистыми поверхностями и поверхностями с адсорбированными слоями особый интерес представляют границы раздела, возникающие при контакте двух разных полупроводников. В случае отсутствия выравнивающей диффузии компонентов они образуют гетероструктуру с особыми свойствами, зависящими от контакта двух разных приповерхностных слоев, принадлежащих полупроводникам с разной зонной структурой. Впервые гетероструктуры были синтезированы Ж. И. Алферовым (гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$). Сегодня приборы, созданные на основе гетероструктур, широко применяют в опто- и микроэлектронике.

Как пишет академик Ж. И. Алферов: «Если возможность управления типом проводимости полупроводника с помощью легирования различными примесями и идея инжекции неравновесных носителей заряда были теми семенами, из которых выросла полупроводниковая электроника, то гетероструктуры дают возможность решить значительно более общую проблему управления фундаментальными параметрами в полупроводниковых кристаллах и приборах: шириной запрещенной зоны, эффективными массами носителей и их подвижностями, показателем преломления, электронным энергетическим спектром и т. д.»²

Однако гетероструктуры являются термодинамически неравновесными образованиями, и поэтому при их создании это обстоятельство необходимо учитывать и принимать меры для формирования устойчивых метастабильных структур при выбранных внешних параметрах (температуре, давлении и др.).

¹ Исследования по изучению термодинамической работы выхода на полярных гранях $\{111\}$ антимонида индия впервые были выполнены по предложению академика А. Ф. Иоффе в ИМЕТ АН СССР и ИФХ АН СССР М. Я. Дашевским и д. х. н. Р. Х. Бурштейн с сотрудниками. В качестве объектов исследования были использованы пластиноподобные дендриты InSb, ограниченные плоскостями $A \{111\}$ и $B \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$.

² Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 1. С. 3—19.

Глава 15

ПРИМЕСИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ

Основным способом придания полупроводниковым материалам необходимых свойств является введение в них тех или иных примесей. Преднамеренное введение таких примесей называют **легированием**, а соответствующие примеси — **легирующими**. Легирующую примесь принято указывать в скобках после символа вещества растворителя. Так, символ Si(P) означает кремний, легированный фосфором.

Поведение легирующих примесей даже в элементарных полупроводниках, а тем более в соединениях не всегда бывает однозначным, так как определяется большим числом факторов: позицией, занимаемой атомами примеси; степенью ее ионизации; отклонением состава от стехиометрического; взаимодействием этих примесей с дефектами и другими примесями и т. д. Понимание роли этих факторов является необходимым условием обоснованного выбора легирующей примеси, ее концентрации, способа введения и др.

Кроме легирующих следует различать **случайные** (или так называемые **фоновые**) **примеси**, от которых не удалось освободиться в ходе очистки полупроводниковых материалов или которые непреднамеренно ввели в полупроводниковые кристаллы, слои и пленки в процессе их производства и различных способов обработки. Типичными примерами таких фоновых примесей являются кислород в выращенных по методу Чохральского монокристаллах кремния, попадающий в кристалл из расплава, обогащенного кислородом в результате взаимодействия его со стенками кварцевого тигля, а также углерод, железо, никель в кремнии, углерод в арсениде галлия и др.¹

Фоновые примеси, как правило, влияют на свойства материала и затрудняют управление ими. Поэтому установление природы

фоновых примесей и источников их попадания в основной материал, разработка технологических приемов, предотвращающих это попадание, а также позволяющих устранить их влияние, является важной задачей. Постоянно повышается чувствительность методов количественной оценки концентрации фоновых примесей в объеме и на поверхности монокристаллов полупроводников и диэлектриков. Это позволяет реализовать постоянно действующую тенденцию в развитии технологий полупроводниковых материалов: разработку новых и совершенствование существующих технологических процессов, обеспечивающих получение полупроводниковых материалов все с меньшей концентрацией фоновых примесей.

§ 1. Легирующие примеси

Классификация и назначение

В абсолютном большинстве случаев примесь обеспечивает создание необходимых свойств в полупроводниковом (или диэлектрическом) материале, только будучи растворенной в нем. Легированные полупроводники обычно представляют собой твердые растворы. Как правило, растворенная примесь находится в атомарном состоянии или в виде комплексов. Легирование в концентрациях, превышающих предел растворимости и вызывающих образование дополнительных фаз, в большинстве случаев отрицательно влияет на основные свойства полупроводников и поэтому за редким исключением нежелательно.

Примеси могут быть **примесями замещения** или **внедрения**. Некоторые примеси могут размещаться в кристалле полупроводника в разных позициях: как в позициях заме-

¹ Следует учитывать, что одна и та же примесь может в одном технологическом процессе попадать в полупроводниковый материал непреднамеренно и являться фоновой, тогда как в другом — ее специально вводят для получения тех или иных свойств, т. е. в этом случае она является легирующей примесью.

щения, так и в позициях внедрения; в разных подрешетках кристалла многокомпонентной фазы и т. д. Такое поведение примеси получило название **амфотерного** и соответствующие примеси применительно к тому или иному полупроводнику рассматривают как **амфотерные примеси**. Однако иногда под амфотерностью понимают размещение примесей замещения в разных подрешетках кристалла полупроводника. Мы в дальнейшем такое поведение примесей будем называть амфотерным в узком понимании этого определения.

Примеси делят на **электрически активные** и **неактивные**, т. е. соответственно создающие и не создающие разрешенные энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника. Характер электрической активности примеси, в свою очередь, зависит от соотношения валентностей примеси и вещества растворителя. Исходя из этого, примеси замещения целесообразно разделить на две группы:

1. **Неизовалентные**, т. е. примеси, валентность которых отличается от валентности замещаемых ими атомов полупроводника (растворителя). Они создают разрешенные уровни в запрещенной зоне полупроводника.

2. **Изовалентные**, т. е. такие, валентность которых совпадает с валентностью замещаемых ими атомов полупроводника. Изовалентная примесь, строение валентной оболочки которой подобно строению валентной оболочки атома растворителя, отдает на образование химических связей такое же количество электронов, что и замещаемый ею атом. Строение ее иона подобно строению иона растворителя и в этом состоянии она обычно не создает разрешенных уровней в запрещенной зоне полупроводника.

В тех полупроводниковых и диэлектрических материалах, в которых основным типом химической связи является ковалентная связь, характерная своей насыщенностью, неизовалентные примеси растворяются, как правило, в небольших концентрациях. Предельная растворимость в этих случаях составляет $\sim 10^{17} - 10^{20}$ ат./см³ или $10^{-3} - 1$ % (ат.).

Изовалентные примеси могут растворяться в больших количествах. При благоприятных соотношениях атомных радиусов (и пе-

риодов решетки) основы и примеси ($\Delta R(\Delta a) \leq 10 + 15$ %) и их изоморфности возможна неограниченная взаимная растворимость.

Понятия изовалентной и неизовалентной примеси обычно не применяются к примесям внедрения, так как их поведение в полупроводнике часто определяется не только тем, какое количество электронов находится на валентной оболочке их атомов.

В растворах на основе соединений следует исходить из того, меняется или нет при введении примеси замещения среднее число электронов, приходящееся на одну формульную единицу. Если меняется, то примесь следует рассматривать как электрически активную. Поэтому растворы вычитания на основе соединений (когда в подрешетке одного из компонентов соединения возникают вакансии) представляют собой раствор электрически активной примеси, даже если избыточный компонент занимает позиции в своей подрешетке или в подрешетке компонента той же валентности. Следовательно, при отклонении состава соединения от стехиометрического в пределах области гомогенности растворы собственных компонентов в большинстве случаев являются растворами электроактивных компонентов.

В табл. 15.1 приведен перечень наиболее важных целей, преследуемых введением легирующих примесей в полупроводниковые материалы, и тип примеси, обеспечивающей реализацию каждой цели.

Неизовалентные примеси

Электрически активные неизовалентные примеси ведут себя как доноры или акцепторы, внося соответствующие энергетические уровни в запрещенную зону полупроводника. Донорными являются примеси замещения, валентность которых больше валентности замещаемого атома, акцепторными — валентность которых меньше его валентности.

Знак электрического поведения примеси внедрения определяется не разностью валентностей, а разностью электроотрицательностей атомов растворителя и примеси:

$$\Delta X = X_p - X_{\text{пр}} \quad (15.1)$$

Если $\Delta X > 0$, то примесь внедрения, обладающая меньшим сродством к электрону, отдаст электрон в зону проводимости, т. е. ведет себя как донор. Если $\Delta X < 0$, то атом примеси захватывает электрон из валентной зоны, т. е. ведет себя как акцептор. Однако эта закономерность имеет немало исключений. Ионизованная примесь внедрения, ведущая себя как акцептор, встречается редко. Обычно примеси внедрения или нейтральны, или являются донорами. Связано это с тем, что помимо химического фактора, существенную роль играет геометрический фактор — соотношение радиуса сферы, которая может быть вписана в междоузлие, и радиуса примесного иона (атома), размещающегося в ней. Поскольку ионизация акцептора связана с присоединением к нейтральному атому электрона и, следовательно, с увеличением его эффективного радиуса, то, как правило, примесь внедрения, ведущая себя как акцептор, должна вызывать большие упругие локальные иска-

жения в решетке полупроводника. Поэтому примеси внедрения являются акцепторами только при сочетании благоприятных химического ($\Delta X < 0$) и геометрического (малый ионный радиус) факторов. Если же при $\Delta X < 0$ ионный радиус отрицательно заряженного иона велик, то примесь, размещающаяся в междоузлиях, либо перестраивает свою электронную оболочку, либо ведет себя как электрически нейтральная.

Необходимо учитывать также, что во многих случаях, в частности для переходных металлов, существует известная неопределенность в выборе значения электроотрицательности.

Если амфотерная примесь в одном и том же материале в зависимости от температуры или других причин может занимать в одних случаях позиции замещения, а в других — позиции внедрения или одновременно те и другие в каких-то соотношениях, это означает, что она может вести себя и как донор, и как акцептор.

Таблица 15.1. Наиболее важные цели легирования полупроводниковых и диэлектрических материалов

Цель легирования	Преимущественный тип примеси	
	Электрически активная	Электрически неактивная (изовалентная)
Изменение уровня Ферми. Создание разрешенных уровней в запрещенной зоне с целью изменения концентрации и типа носителей заряда, компенсация	++	—
Образование комплексов с теми же целями	+	+
То же с целью создания центров излучательной и безызлучательной рекомбинации	++	+
Изменение подвижности, длины свободного пробега носителей заряда	+	+
Изменение диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей заряда	++	+
Изменение ширины запрещенной зоны	—	++
Изменение энергии образования собственных точечных дефектов (межузельных атомов, вакансий и др.)	—	+
Изменение предельной растворимости примеси	+	+
Изменение межатомных расстояний с целью уменьшения макронапряжений в гетероэпитаксиальных композициях, на границе p—n-переходов	—	++
Изменение КТР с той же целью	—	+
Создание внутренних геттеров в подложках для собственных и примесных точечных дефектов	+	+
Изменение теплопроводности	+	++
Изменение механических свойств (упрочнение)	+	++
Улучшение адгезии между слоями разнородных веществ	+	+
Изменение температуры и характера полиморфных превращений	—	+
Обозначения: + — влияет; ++ — значительно влияет; — — влияет слабо.		

Примеси, которые в полупроводниковых соединениях могут занимать позиции и катиона, и аниона (обычно в разных долях), принято рассматривать как амфотерные добавки (в узком смысле этого определения).

Если атом примеси отдает или принимает только один электрон (как, например, примесные атомы VB и IIIB подгрупп в Ge или Si) и превращается в однозарядный ион (в частности, P^+ или B^-), то примесь называют соответственно **простым донором** или **простым акцептором**. В ряде случаев уровень, создаваемый в запрещенной зоне простой примесью, является **мелким уровнем**. Располагаются мелкие уровни (рис. 15.1) в верхней половине запрещенной зоны вблизи дна зоны проводимости (донорные) и в нижней ее половине вблизи потолка валентной зоны (акцепторные). Энергия ионизации таких уровней невелика.

Если же атом примеси может принимать или отдавать два электрона и более (как примесные атомы IB, IIB, VIB, VIIB подгрупп в Si и Ge) и превращаться в одно-, двух- и более зарядный ион (например, Te^+ и Te^{2+} , Cu^- , Cu^{2-} и Cu^{3-} ... в Ge) и, следовательно, создавать несколько уровней в запрещенной зоне, то примесь называют **сложным донором или акцептором**. Те из создаваемых уровней, которые располагаются далеко от соответствующих границ запрещенной зоны, являются **глубокими уровнями**. Так, глубокий донорный уровень может располагаться в нижней половине запрещенной зоны и даже вблизи потолка валентной зоны, а глубокий акцепторный уровень — вблизи дна зоны проводимости. Таким образом, энергия ионизации глубоких уровней близка или больше значения половины ширины запрещенной зоны полупроводника.

Энергию ионизации глубокого донорного и акцепторного уровней рассчитывают соответственно как расстояния от E_c или до E_v . Таким образом, поведение примесей в полупроводнике может быть представлено следующей (достаточно грубой) схемой (рис. 15.2).

Рассмотрим процесс образования мелких уровней и вопрос об их энергии ионизации.

Ионизация примесей в полупроводнике может осуществляться вследствие разных воздействий: температуры, излучения и др. Самым распространенным является первый случай — ионизация в результате термического возбуждения.

Энергия ионизации донорной E_d или акцепторной E_a примеси зависит от прочности связи валентных электронов атома примеси с его ядром в кристаллической решетке полупроводника.

Величина E_d (или E_a) меньше энергии ионизации E_i свободного атома за счет поляризующего действия кристаллической решетки. Если E_i свободного атома пропорциональна $-e^2/r$ (e — заряд электрона; r — расстояние между электроном и ядром), то E_d (или E_a) в решетке пропорциональна $-e^2/(\epsilon r)$, где ϵ — эффективная диэлектрическая проницаемость полупроводника, равная для германия и кремния 16 и 12 соответственно.

В этом случае поведение примесного атома, образующего мелкий уровень, можно уподобить поведению атома водорода в диэлектрической среде, воздействие которой уменьшает потенциал ионизации атома водорода в ϵ^2 раз.

Тогда выражение для E_d можно записать как

$$E_d = E_i \frac{1}{\epsilon^2} \frac{m^*}{m_0} = 13,7 \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \text{ эВ}, \quad (15.2)$$

где m^* — эффективная масса электрона; m_0 — масса покоя электрона; E_i — энергия ионизации атома водорода.

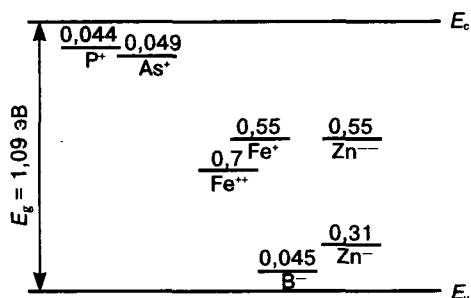


Рис. 15.1. Мелкие и глубокие донорные (+) и акцепторные уровни (–) в запрещенной зоне кремния. Цифры — энергия ионизации примесей; отсчет энергии ионизации для доноров идет от дна зоны проводимости, а для акцепторов — от потолка валентной зоны (300 К)

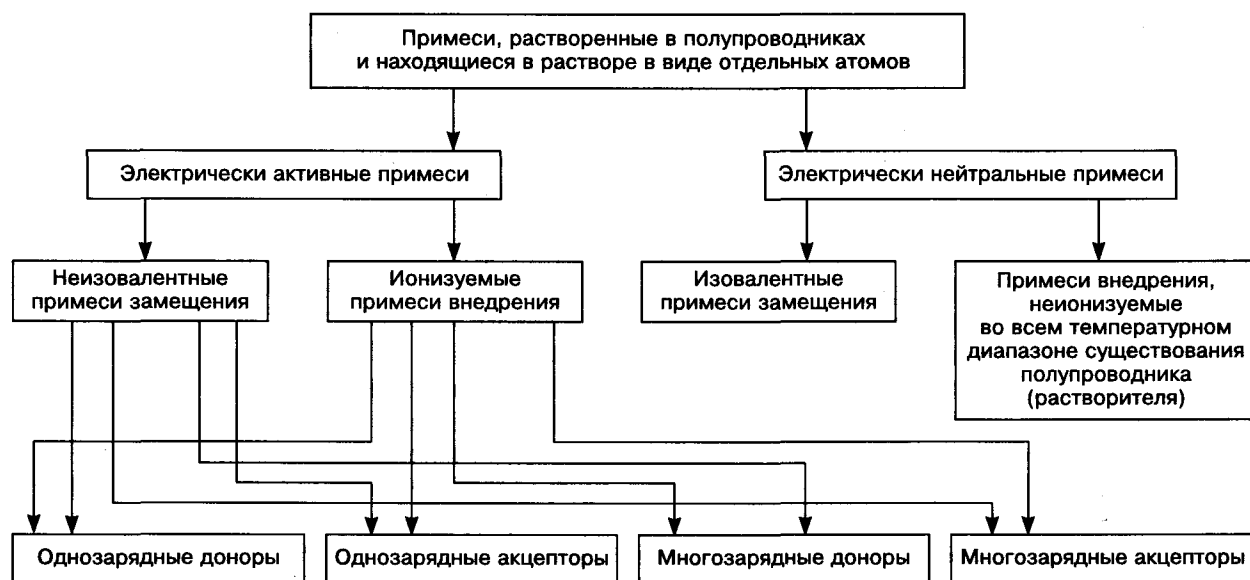


Рис. 15.2. Схема поведения примесей в полупроводниках

Чем больше предельная растворимость примеси, тем, как правило, больше предельная концентрация носителей заряда, вводимых данной примесью.

При повышении концентрации электрически активной примеси и уменьшении расстояния между атомами примеси в решетке становится все более возможным взаимодействие волновых функций их валентных электронов. В результате дискретные примесные уровни в запрещенной зоне размываются в примесную зону.

В связи с этим принято различать полупроводники по степени концентрации электрически активной примеси (рис. 15.3):

1) **слабелегированные** — между валентными электронами примесных атомов нет вза-

имодействия: примесные атомы создают в запрещенной зоне дискретные энергетические уровни;

2) **среднелегированные** — орбиты валентных электронов соседних примесных атомов перекрываются, дискретные уровни сливаются, и примесный энергетический уровень размывается в примесную зону;

3) **сильнолегированные** — примесная зона сливается с одной из основных зон, при этом ширина запрещенной зоны уменьшается.

Энергия ионизации примеси уменьшается по мере увеличения концентрации примеси и в сильнолегированных полупроводниках стремится к нулю.

Дальнейшее увеличение концентрации примеси (в сильнолегированных полупровод-

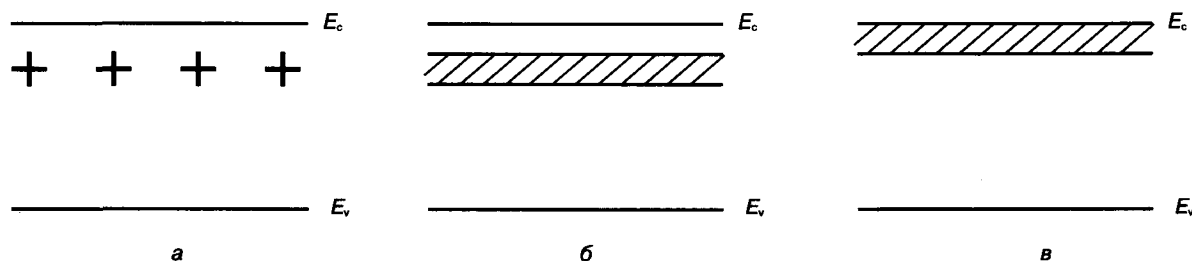


Рис. 15.3. Дискретные примесные донорные уровни (+) и примесные зоны (штриховка), расположенные в запрещенной зоне слабо- (а), средне- (б) и сильнолегированного (в) донорной примесью полупроводника

никах) может привести к образованию ассоциаций примесных атомов, предвыделений и выделений частиц второй фазы.

Важное проявление влияния электрически активной примеси на электрофизические свойства полупроводников — влияние ее на положение уровня Ферми (E_F).

Выражение для уровня Ферми в полупроводнике, легированном одной донорной примесью, получаемое из решения уравнения электронейтральности, имеет вид

$$E_F = -E_d + kT \ln \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{2 \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)}{\frac{(2\pi m_{nc} kT)^{3/2}}{N_d h^3}} - 1 \right\}, \quad (15.3)$$

где k — константа Больцмана; T — температура; m_{nc} — эффективная масса плотности состояний; N_d — концентрация донора.

Рассмотрим вытекающие из этой зависимости предельные положения уровня Ферми в крайних температурных интервалах (рис. 15.4, а).

1. Область низких температур. В этом случае

$$\exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \gg \frac{(2\pi m_{nc} kT)^{3/2}}{N_d h^3}.$$

Учитывая это и пренебрегая единицами под знаком логарифма в уравнении (15.3), получим

$$E_F \cong -\frac{E_d}{2} + kT \ln \left[\frac{N_d h^3}{2(2\pi m_{nc} kT)^{3/2}} \right]^{1/2}, \quad (15.4)$$

откуда при $T \rightarrow 0$ $E_F \cong -E_d/2$.

При повышении температуры до тех пор, пока сохраняется неравенство $N_d h^3 > 2(2\pi m_{nc} kT)^{3/2}$, второй член в уравнении (15.4) остается положительным, уровень Ферми повышается, приближаясь к зоне проводимости или даже заходя в нее при условии

$$\frac{E_d}{2} < kT \ln \left[\frac{N_d h^3}{2(2\pi m_{nc} kT)^{3/2}} \right]^{1/2}.$$

Максимум на кривой $E_F = f(T)$ соответствует максимальному значению второго члена в уравнении (15.4), значение которого тем больше, чем больше N_d .

С дальнейшим повышением температуры второй член в уравнении (15.4) начнет уменьшаться, а с момента $N_d h^3 < 2(2\pi m_{nc} kT)^{3/2}$ примет отрицательные значения. При этом уровень Ферми понижается, приближаясь к его положению в собственном полупроводнике.

2. Область высоких температур. В этом случае

$$\exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \ll \frac{(2\pi m_{nc} kT)^{3/2}}{N_d h^3},$$

и тогда уравнение (15.3) примет вид

$$E_F \cong kT \ln \frac{N_d h^3}{2(2\pi m_{nc} kT)^{3/2}} \quad (15.5)$$

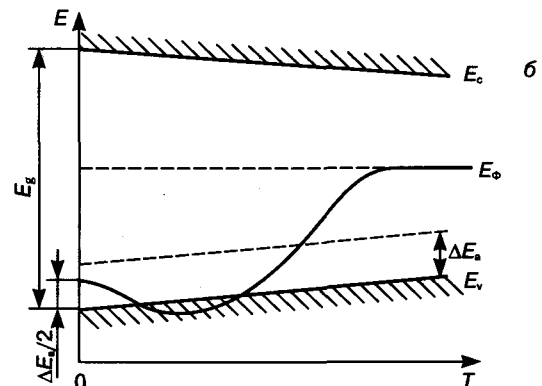
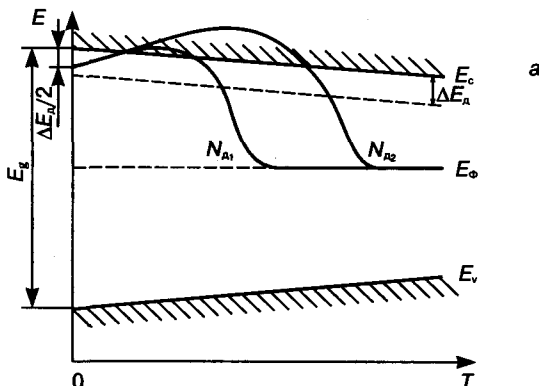


Рис. 15.4. Температурные зависимости положения уровня Ферми в примесном полупроводнике: а — электронном ($N_d < N_{v2}$); б — дырочном

В этом интервале температур уровень Ферми опускается ниже примесного. Следовательно, на примесном уровне практически нет электронов и концентрация электронов n в зоне проводимости (пренебрегая концентрацией в ней собственных электронов) практически равна концентрации донора: $n \approx N_d$.

Аналогично получают уравнения, описывающие положение уровня Ферми в полупроводнике, легированном акцепторной добавкой (рис. 15.4, б).

По положению уровня Ферми в кристалле полупроводника можно определить концентрацию электронов (n) или дырок (p). В частности, в случае невырожденного полупроводника

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (15.6a)$$

или

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right), \quad (15.6b)$$

где N_c , N_v — плотность состояний в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно; E_c , E_v — положение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны соответственно.

В общем случае, концентрация электронов (или дырок) может быть оценена и по величине энергии ионизации:

$$n = \sqrt{\frac{N_c N_d}{g}} \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{2kT}\right), \quad (15.7)$$

где N_d — концентрация донора; g — фактор вырождения; ΔE_d — энергия ионизации донора.

Рассмотрим положение уровня Ферми в полупроводнике, легированном одновременно простой донорной и простой акцепторной примесями. Такой полупроводник называют **частично** ($N_d \neq N_a$) или **полностью** ($N_d = N_a$) **компенсированным**.

В полупроводнике, содержащем одновременно донорную и акцепторную примеси, степень компенсации зависит от температуры, так как от температуры зависит степень ионизации той или иной примеси.

С явлением компенсации связано создание p — n -переходов, нейтрализация влияния фоновых электрически активных примесей и др.

В случае полной компенсации E_F полностью совпадает с положением уровня Ферми в собственном полупроводнике. Электроны с донорного уровня переходят на свободный акцепторный. В результате донорные уровни практически пусты, а акцепторные полностью заполнены. В кристалле устанавливается динамическое равновесие между концентрацией электронов на акцепторном уровне и в основных зонах, в которых концентрация носителей оказывается такой же, как и в собственном полупроводнике. Соответственно электросопротивление такого примесного полупроводника может оказаться даже выше, чем электросопротивление собственного при данной температуре, за счет уменьшения подвижности носителей заряда.

В случае частичной компенсации ($N_d \neq N_a$) положение E_F определяется разностью $N_d - N_a$. Чем больше эта разность по абсолютной величине, тем ближе E_F к уровню Ферми полупроводника, легированного одной примесью: той, концентрация которой больше.

Политропия примеси. В полупроводниках, легированных одной электрически активной добавкой, иногда наблюдается несоответствие между концентрацией примеси $N_{пр}$ и концентрацией носителей заряда n . Это явление получило название **политропии** (многоформия) примеси и связано с тем, что примесь в растворе на основе полупроводника может присутствовать одновременно в разных формах.

Политропия, например, проявляется в следующем: начиная с некоторой концентрации примеси, как правило, близкой к пределу ее растворимости, прирост концентрации носителей начинает отставать или даже прекращается при росте $N_{пр}$ (рис. 15.5), при этом разность $N_{пр} - n_{из}$ возрастает.

В одних случаях такое расхождение между $N_{пр}$ и n может быть вызвано тем, что атомы примеси могут образовывать комплексы (кластеры) между собой, с атомами основного полупроводника, с примесями, со структурными несовершенствами; в других это может быть связано с образованием кластеров (предвыделений) на начальных стадиях распада пересыщенного твердого раствора на основе полупроводника.

В качестве примера проявления политропии примесей в полупроводниках рассмотрим зависимость концентрации электронов n в германии от концентрации простых донорных добавок — сурьмы и мышьяка (см. рис. 15.5). Из данных, приведенных на рис. 15.5, видно, что, начиная с некоторых концентраций, значение n меньше значения $N_{пр}$. Это свидетельствует о том, что в этих случаях мышьяк и сурьма в германии присутствуют не только в форме однозарядного положительного иона, но и в других формах.

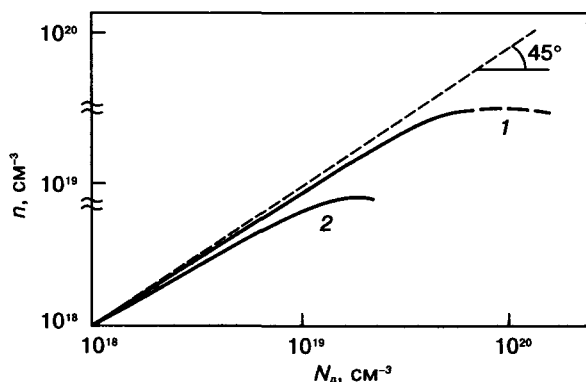


Рис. 15.5. Концентрация электронов в сильнолегированном мышьяком (1) и сурьмой (2) германии при 300 К:

$$1 - C_{As \max} = 2 \cdot 10^{20} \text{ ат./см}^3; 2 - C_{Sb \max} = 1,8 \times 10^{19} \text{ ат./см}^3$$

Политропия примесей в кристалле может быть связана с её состоянием в расплаве перед кристаллизацией. В ряде работ показано, что примесь может находиться в расплаве в зависимости от ряда факторов (концентрация, наличие других примесей и др.) в разных состояниях. Различное состояние примеси в расплаве влияет на ее состояние и электрическое поведение в кристалле.

Введение «вторых» примесей в расплав может влиять на состояние «первой» примеси в расплаве и тем самым влиять на её поведение в кристалле.

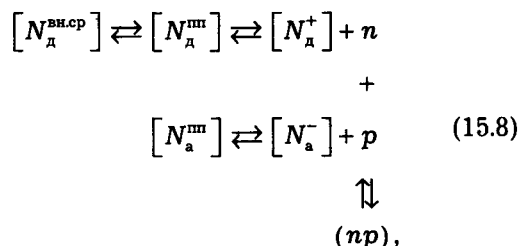
Закономерности поведения «первых» и «вторых» примесей в расплаве и в выращенном кристалле требуют детального исследования, в том числе изучения соответствующих многокомпонентных фазовых диаграмм. Следует отметить, что знание закономерностей проявления политропии примесей в полу-

проводниках важно при решении задач, связанных с получением полупроводниковых материалов с максимально возможной концентрацией носителей заряда при тех или иных внешних условиях.

Одновременное введение в полупроводник двух примесей разных знаков приводит и к другим эффектам помимо политропии и компенсации. Рассмотрим важный случай — изменение предельной растворимости примеси в полупроводнике под влиянием электронно-дырочного равновесия.

Введение в полупроводник, содержащий примесь одного знака, примеси другого знака может приводить к увеличению предельной растворимости первой.

Если в содержащий акцепторную примесь полупроводник p -типа ввести донорную добавку, то уравнение равновесия запишется так:



где $[N_{д}^{вн.ср}]$ — концентрация донора во внешней по отношению к полупроводнику среде (расплаве, газовой фазе и т. п.), поддерживаемой постоянной во времени; $[N_{д}^{ин}]$, $[N_{а}^{ин}]$ — концентрация в полупроводнике донора и акцептора; $[N_{д}^{+}]$, $[N_{а}^{-}]$ — концентрация в полупроводнике однозарядно ионизованного донора и акцептора соответственно; (np) — концентрация в полупроводнике недиссоциированных электронно-дырочных пар.

Если пары (np) , возникающие в результате электронно-дырочного взаимодействия, относительно устойчивы, то в соответствии с принципом Ле-Шателье равновесие (15.8) смещается вправо, т. е. растворимость донора в присутствии акцептора увеличивается.

Аналогично доказывается увеличение растворимости акцептора при введении его в полупроводник, содержащий донорную добавку.

Введение в полупроводник, содержащий примесь одного знака, другой примеси того же знака может уменьшать предельную растворимость каждой из них.

Так, для случая введения двух донорных добавок запишем уравнения равновесия:

$$[N_{d_1}^{вн.сп}] \rightleftharpoons [N_{d_1}^{nn}] \rightleftharpoons [N_{d_1}^+] + n_1; \quad (15.9)$$

$$[N_{d_2}^{nn}] \rightleftharpoons [N_{d_2}^+] + n_2. \quad (15.10)$$

Константы равновесия для уравнений (15.9)

$$K_1 = \frac{[N_{d_1}^{nn}]}{[N_{d_1}^{вн.сп}]}; \quad K_2 = \frac{[N_{d_1}^+][n_1]}{[N_{d_1}^{nn}]},$$

откуда

$$[N_{d_1}^+][n_1] = K_2 [N_{d_1}^{nn}] = K_2 K_1 [N_{d_1}^{вн.сп}]. \quad (15.11)$$

Отсюда следует, что увеличение в системе концентрации электронов приводит к уменьшению $[N_{d_1}^+]$, а значит, к уменьшению растворимости донорной добавки.

Распространены также случаи образования комплексов между атомами примеси и атомами других примесей и точечными несовершенствами (вакансиями, межузельными атомами и др.). Эти случаи рассмотрены в гл. 18.

Неизовалентные примеси в элементарных полупроводниках IVB подгруппы (германий и кремний). Элементы IIIB и VB подгрупп растворяются в германии и кремнии в концентрациях, как правило, больших, чем элементы других подгрупп (см. рис. 10.7). Они образуют растворы замещения и ведут себя как простые, т. е. однозарядные, акцепторы и доноры.

Введение примесных атомов в кремний и германий вызывает локальные искажения зонной структуры последних в местах их размещения. В первом приближении растворение донорной примеси понижает потолок валентной зоны и создает разрешенные уровни вблизи дна зоны проводимости. Растворение

акцепторной примеси повышает дно зоны проводимости и создает разрешенный уровень вблизи потолка валентной зоны.

В табл. 15.2 приведены значения энергии ионизации этих примесей, найденные экспериментально.

Некоторое несовпадение экспериментальных и расчетных значений E_d и E_a связано с приближенностью водородоподобной модели.

Из табл. 15.2 следует, что энергии ионизации широко используемых донорных и акцепторных примесей в кремнии и германии заметно различаются. В германии они примерно в три—четыре раза меньше, чем в кремнии. При очень низких температурах энергии тепловых возбуждений достаточно для термической ионизации примесей в германии, а в кремнии ее недостаточно. Именно вследствие этого в области криогенных температур полупроводниковые приборы на основе германия, действие которых связано с ионизацией примеси, эффективнее, чем аналогичные приборы на основе кремния.

В тех случаях, когда примеси IIIB и VB подгрупп проявляют амфотерность и частично размещаются в межузельных позициях (раствор внедрения), они ведут себя в этих позициях либо электрически нейтрально, либо являются электрически активными.

Когда с понижением температуры раствор замещения становится пересыщенным, его распад начинается с перехода избыточных атомов примеси из узлов в междоузлия и последующего «собираения» межузельных примесных атомов в кластеры и предвыделения второй фазы. Переход растворенных (примесных) атомов из узлов в междоузлия сопровож-

Таблица 15.2. Энергии ионизации при 300 К элементов IIIB и VB подгрупп в растворах замещения в кремнии и германии

Растворитель	Элемент IIIB подгруппы	$E_a = E_{пр} - E_v$, эВ	Элемент VB подгруппы	$E_d = E_c - E_{пр}$, эВ
Кремний, ($\epsilon = 12$, $m^* = 0,33m_0$)	Бор	0,045	Фосфор	0,044
	Алюминий	0,057	Мышьяк	0,049
	Галлий	0,065	Сурьма	0,039
Германий ($\epsilon = 16$, $m^* = 0,2m_0$)	Бор	0,0104	Фосфор	0,012
	Алюминий	0,0102	Мышьяк	0,0127
	Галлий	0,01	Сурьма	0,0096

дается уменьшением концентрации носителей, и этот переход есть одно из проявлений политропии примесей, отмеченной выше.

Распад пересыщенных твердых растворов элементов IIIВ и VВ подгрупп в германии и кремнии вызывается тем, что их растворимость (как практически всех неизовалентных примесей в Si и Ge) зависит от температуры и носит ретроградный характер. Максимальная

растворимость этих примесей (см. рис. 10.7) составляет в германии 10^{19} — 10^{20} ат./см³ (для Sb — $1,8 \cdot 10^{19}$; As — $2 \cdot 10^{20}$; Al — $5 \cdot 10^{20}$) и в кремнии $7 \cdot 10^{20}$ — $5 \cdot 10^{21}$ ат./см³ (для В — $7 \cdot 10^{20}$; Р — $2 \cdot 10^{21}$; As — $3 \cdot 10^{21}$).

Существует корреляция между растворимостью простых доноров и простых акцепторов в германии и кремнии и концентрацией носителей заряда, которую можно получить в кремнии и германии.

В табл. 15.3 приведены сведения о максимальной известной концентрации носителей заряда, полученной в легированных кремнии и германии.

По мере удаления положения примесей в таблице Менделеева от IVВ подгруппы их растворимость в кремнии и германии резко уменьшается (от 10^{20} до 10^{13} — 10^{15} ат./см³).

Поведение в Si и Ge элементов, расположенных в более удаленных подгруппах от IVВ, чем подгруппы IIIВ и VВ, имеет более сложный характер.

Способность образовывать твердые растворы разных типов, видимо, является причиной того, что некоторые примеси IB подгруппы создают в германии и кремнии и донорные, и акцепторные уровни. Если температурные условия таковы, что ионизованы уровни обоих знаков, то происходит частичная компенсация.

В табл. 15.4 представлены сведения о типах уровней в запрещенной зоне кремния и германия, создаваемых рядом элементов. Для сравнения в табл. 15.4 также приведены сведения о типах уровней, создаваемых этими примесями в соединениях $A^{III}B^V$.

Некоторые из рассматриваемых примесей обладают в германии и кремнии большими сечениями рекомбинации (например, медь и золото в германии). Поэтому к легированию этими примесями прибегают в тех случаях, когда необходим материал с малым временем жизни и малой диффузионной длиной неосновных носителей заряда.

В табл. 15.5 приведены сведения об энергии ионизации примесных уровней в кремнии

Таблица 15.3. Максимальная концентрация носителей заряда в легированных кремнии и германии

Растворитель	Примесь	$n_{\max}^*$, см ⁻³	$C_{\max}$, ат./см ³	Примесь	$p_{\max}^*$, см ⁻³	$C_{\max}$, ат./см ³
Si	P	$1,7 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^{21}$	B	$6 \cdot 10^{20}$	$7 \cdot 10^{20}$
Ge	As	$8 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{20}$	Ga	$4,2 \cdot 10^{20}$	$8 \cdot 10^{20}$

* По данным обзора: Агринская А. В., Машовец Т. В. // Физика и техника полупроводников. 1994. Т. 28. Вып. 9.

$C_{\max}$ — максимальная концентрация растворенной примеси.

Таблица 15.4. Уровни, вводимые примесями замещения в Ge, Si и соединениях $A^{III}B^V$

Растворитель	Примеси*						
	IB	IIВ	IIIВ	IVВ	VВ	VIB	VIIB
Кремний, германий	a_1	a_1	a_1	Изова- лентная	d_1	d_1	d_1
	a_2	a_2	—	—	—	d_2	d_2
	a_3	—	—	—	—	—	d_3
$A^{III}B^V$	a_1	a_1	Изова- лентная	Амфо- терная	Изова- лентная	d_1	d_1
	a_2	—	—	—	—	—	d_2

* Указаны подгруппы таблицы Менделеева, в которых расположена примесь; а, д — акцепторный и донорный уровни соответственно.

Таблица 15.5. Энергии ионизации (в эВ) примесей, расположенных в В-подгруппах третьего периода, в кремнии и германии при 300 К

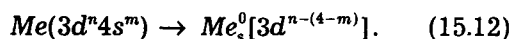
Растворитель	Примеси*		
	Cu (IB*)	Zn (IIВ*)	Se (IVВ*)
Кремний	a_1 0,24	a_1 0,31	d_1 0,3
	a_2 0,37	a_2 0,55	d_2 0,57
	a_3 0,52	—	—
Германий	a_1 0,04	a_1 0,035	d_1 0,14
	a_2 0,33	a_2 0,095	d_2 0,28
	a_3 0,40	—	—

* Указаны подгруппы таблицы Менделеева, в которых расположена соответствующая примесь; а, д — акцепторный и донорный уровни соответственно.

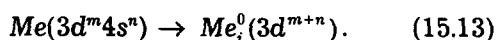
и германии, создаваемых сложными донорами и акцепторами.

Из данных, приведенных в табл. 15.5, видно, что так же, как и в случае примесей (простых доноров и акцепторов), расположенных в IIIВ и VB подгруппах (см. табл. 15.2), энергия ионизации примесей, подобных по электронной структуре, в кремнии больше, чем в германии.

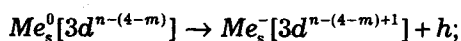
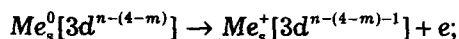
Поведение элементов, расположенных в А-подгруппах Периодической системы Менделеева, рассмотрим на примере поведения 3d-переходных металлов в кремнии; общая электронная формула внешней оболочки таких веществ — $Me(3d^n 4s^m)$. Подобные элементы могут быть примесями как замещения, так и внедрения, создавая при этом, как правило, несколько уровней в запрещенной зоне кремния. При растворении в кремнии меняется строение внешней оболочки этих веществ. В случае растворения по типу замещения



В случае растворения по типу внедрения



При ионизации таких примесей происходит изменение строения их валентных оболочек. Рассмотрим это на примере образования однозарядных доноров и акцепторов:



где e , h — электрон и дырка соответственно.

В табл. 15.6 приведены сведения о поведении ряда 3d-переходных металлов в крем-

Таблица 15.6. Поведение 3d-переходных металлов в кремнии

Примесь	Подгруппа	Порядковый номер	Электронная конфигурация			Энергия ионизации (Me_i^+), эВ
			свободного атома	атома, размещенного в междоузлии (Me_i^0)	ионизованного атома (Me_i^+)	
Ti	IVA	22	$4s^2 3d^2$	$3d^4$	$3d^3$	0,28
V	VA	23	$4s^2 3d^3$	$3d^5$	$3d^4$	0,45
Cr	VIA	24	$4s^1 3d^5$	$3d^6$	$3d^5$	0,22
Mn	VIIA	25	$4s^2 3d^5$	$3d^7$	$3d^6$	0,42
Fe	VIIIA	26	$4s^2 3d^6$	$3d^8$	$3d^7$	0,7
Co		27	$4s^2 3d^7$	$3d^9$	$3d^8$	0,8
Ni		28	$4s^2 3d^8$	$3d^{10}$	$3d^9$	0,95

нии и германии, а также данные об энергиях их ионизации.

Атомы многих переходных металлов, растворяясь в кремнии и германии, могут размещаться как в узлах решетки, так и в междоузлиях, при этом изменяется их электронная конфигурация. В связи с этим в их влиянии на электрические свойства кремния и германия проявляется амфотерность; кроме того, многие из них создают по нескольку уровней в запрещенной зоне кремния и германия. В качестве иллюстрации поведения переходных металлов в кремнии и германии рассмотрим 3d-переходные металлы, в поведении которых выявлен ряд закономерностей. Величина энергии ионизации первого донорного уровня, который создают 3d-переходные металлы, растворенные в кремнии по типу внедрения, зависит от порядкового номера этого металла (см. табл. 15.6).

Из данных, приведенных в табл. 15.6, видно, что энергия ионизации донорного уровня, создаваемая Me_i^+ , растет с ростом его порядкового номера. Это, видимо, связано с усилением взаимодействия валентных электронов с ядром примесного атома с ростом порядкового номера. Нарушение этой закономерности наблюдается только в случае ванадия, что может быть обусловлено действием правила Хунда о повышенной устойчивости электронной конфигурации атома, обладающей максимальным числом неспаренных валентных электронов (у ванадия, размещенного в междоузлиях кремния, на 3d-подоболочке находится

пять неспаренных электронов). Интересные закономерности выявлены при изучении не только d -металлов, но и $4f$ -металлов (металлов с частично заполненной $4f$ -подоболочкой, называемых редкоземельными металлами), растворенных в кремнии и германии. В частности, установлено, что в легированном эрбием (Er) кремнии можно реализовать электронные переходы между уровнями $4f$ -подоболочки эрбия и получить когерентное излучение с длиной волны 1,54 мкм, для которой кремний прозрачен. Кроме того, $4f$ -металлы обладают большим сродством к кислороду и углероду и в связи с этим могут быть использованы при легировании кремния и германия в качестве геттерирующих добавок.

Неизовалентные примеси в соединениях. Поведение неизовалентных примесей в полупроводниковых соединениях определяется также отмеченными выше двумя факторами: химическим (ΔX) и геометрическим (ΔR) при определяющей роли ΔX . Однако положение осложняется тем, что в соединениях число позиций, которые может занимать атом примеси, и соответственно число вариантов его электрического поведения значительно больше, чем в элементарных полупроводниках.

Атом примеси может занимать позиции атома A , атома B или одновременно атомов A и B в разных соотношениях, может размещаться в разных междоузлиях, образовывать комплексы с собственными точечными дефектами соединения.

В соединениях, образованных элементами, сильно различающимися по ΔX , т. е. с большой долей ионности связи, примесные атомы при прочих равных условиях замещают те атомы соединения, которые им ближе по электроотрицательности. Если же компоненты соединения мало отличаются по электроотрицательности и ΔX примеси имеет промежуточное значение, то определяющую роль играет геометрический фактор.

Сказанное подтверждается данными о поведении примесей IVB подгруппы в соединениях $A^{III}B^V$. Поведение элементов IVB подгруппы в разных соединениях $A^{III}B^V$ различно. Так, олово в GaAs замещает Ga и является донором, так же ведет себя германий в GaSb,

а кремний в GaAs замещает в разных долях атомы и Ga, и As, т. е. кремний в арсениде галлия является амфотерной добавкой.

В полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$ элементы IIB и IB подгрупп занимают, как правило, позиции в подрешетке A^{III} и ведут себя как акцепторы. В GaAs чаще других в качестве акцепторных примесей, вносящих мелкие уровни, используют элементы II группы — цинк и кадмий, особенно цинк, преимуществом которого является высокая предельная растворимость. Он создает акцепторный уровень 0,08 эВ. Акцепторами являются и другие элементы II группы — магний, бериллий.

Наиболее распространенные донорные примеси в $A^{III}B^V$ — элементы VIB подгруппы: сера, селен и теллур. Они замещают элемент B^V .

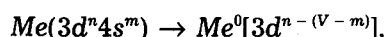
При рассмотрении растворимости в соединениях $A^{III}B^V$ элементов IIB и VIB подгрупп (так же как и любых других элементов) следует учитывать равновесия, которые реализуются в тройных системах типа $A^{III}-B^V-C^{VI}$ (или C^{II}), поскольку протяженность области твердых растворов на основе соединений различна вдоль разных политермических разрезов $A^{III}B^V-C^{VI}$ (или C^{II}). Так, например, в случае системы In—Sb—Te протяженность области твердых растворов на основе антимонида индия больше вдоль политермических разрезов InSb—InTe и InSb—In₂Te₃, чем вдоль политермического разреза InSb—Te. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание, в том числе, при получении легированного соединения с максимальной концентрацией носителей заряда. В случае легированного антимонида индия в сплавах, лежащих на различных политермических разрезах системы In—Sb—Te, предельная концентрация электронов разная. В табл. 15.7 приведены данные о предельной концентрации носителей заряда, полученной в ряде соединений $A^{III}B^V$.

Поведение металлов переходных групп в соединениях отличается от их поведения в кремнии и германии и наиболее полно изучено в $A^{III}B^V$. При растворении в соединениях $A^{III}B^V$ $3d$ -переходные металлы перестраивают свою внешнюю оболочку по следующей схеме.

Таблица 15.7. Предельная концентрация носителей заряда в легированных монокристаллах ряда соединений типа $A^{III}B^V$

Соединение $A^{III}B^V$ (растворитель)	Политермический разрез, на котором находится состав твердого раствора	$n_{пред}$, см ⁻³		$p_{пред}$, см ⁻³ (300 К)	Источник
		77 К	300 К		
InSb	InSb—Te	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{19}$	—	Дашевский М. Я., Окунь Л. С., Плоткина Г. З. // Неорганич. материалы. 1968. Т. 4. № 5; Дашевский М. Я., Колобродов Л. Н., Яковлева В. Г. и др. // Неорганич. материалы. 1975. Т. 4. № 9.
	InSb—InTe	$1,7 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{19}$	—	
	InSb—In ₂ Te ₃	$0,5 \cdot 10^{19}$	$0,4 \cdot 10^{19}$	—	
GaSb	GaSb—Te	—	$6 \cdot 10^{18}$	—	По данным обзора: Агринская А. В., Машивец Т. В. // Физика и техника полупроводников. 1994. Т. 28. Вып. 9.
GaAs	GaAs—Te	—	$2,6 \cdot 10^{19}$	—	
	GaAs—Zn	—	—	10^{20}	
	GaAs—Be	—	—	$2 \cdot 10^{20}$	

В случае растворения по типу замещения (примесь замещения)



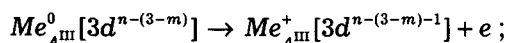
где V — число валентных электронов у атома вещества-растворителя, который замещает атом $3d$ -переходного металла; Me — металл.

При замещении атомом $3d$ -переходного металла атома элемента IIIB подгруппы строение его валентной оболочки может быть представлено формулой $Me_{A^{III}}^0[3d^{n-(3-m)}]$, а в случае замещения элемента B^V — $Me_{B^V}^0[3d^{n-(5-m)}]$.

В случае растворения $3d$ -переходного металла по типу внедрения (примесь внедрения) $Me(3d^n 4s^m) \rightarrow Me_i^0(3d^{n+m})$.

При ионизации происходят следующие изменения в строении валентной оболочки:

— донор (примесь замещения):



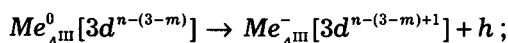
— донор (примесь замещения):



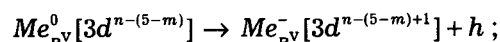
— донор (примесь внедрения):



— акцептор (примесь замещения):



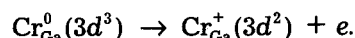
— акцептор (примесь замещения):



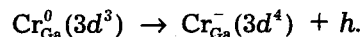
— акцептор (примесь внедрения):



В качестве иллюстрации рассмотрим поведение $3d$ -металлов и прежде всего Cr в GaAs. Внешняя электронная оболочка свободного атома хрома — $4s^1 3d^5$. Cr в GaAs является примесью замещения, при этом если он замещает галлий, то в нейтральном состоянии внешняя электронная оболочка его атомов имеет структуру $Cr_{Ga}^0(3d^3)$. При проявлении Cr донорных свойств, строение его внешней электронной оболочки следующее:



В случае проявления акцепторных свойств



Наиболее эффективны в качестве глубоких примесей в GaAs и других соединениях $A^{III}B^V$ металлы переходных групп и, в частности, хром. Энергия ионизации хрома составляет 0,75—8,0 эВ.

Оценки показали, что для получения полупроводниковых монокристаллов n -типа, с подвижностью электронов $\mu > 4500$ см²/(В·с)

значения ($N_d - N_a$) и N_{Cr} не должны превышать $5 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ат./см³ соответственно.

Многие 3d-переходные металлы, растворяясь в GaAs, могут занимать — подобно хрому — узлы в галлиевой подрешетке. В табл. 15.8 приведены сведения об энергии ионизации в арсениде галлия ряда 3d-переходных металлов, создающих первый акцепторный уровень.

Таблица 15.8. Поведение 3d-переходных металлов в GaAs

Примесь	Под-группа	Порядковый номер	Электронная конфигурация		Энергия ионизации (Me_{Ga}^-), эВ
			атома, размещенного в галлиевой подрешетке (Me_{Ga}^0)	ионизованного атома (Me_{Ga}^-)	
Ti	IVA	22	3d ¹	3d ²	>1,2
V	VA	23	3d ²	3d ³	1,2
Cr	VIA	24	3d ³	3d ⁴	0,79
Mn	VIIA	25	3d ⁴	3d ⁵	0,095
Te	VIIIA	26	3d ⁵	3d ⁶	0,52
Co		27	3d ⁶	3d ⁷	0,16
Ni		28	3d ⁷	3d ⁸	0,21

Из данных, представленных в табл. 15.8, видно, что энергия ионизации примесей уменьшается с ростом их порядкового номера. Это связано с тем, что с ростом порядкового номера, по-видимому, усиливается взаимодействие электронов, находящихся на внешних орбитах атома, с его ядром. Таким образом, физическая основа этой корреляции подобна физической основе корреляции между энергией ионизации первого донорного уровня, создаваемого в кремнии 3d-переходными металлами, и их порядковым номером (см. табл. 15.6), и так же, как и в случае кремния, имеется экстремум на этой зависимости, и приходится он на Mn, который в случае ионизации (Mn_{Ga}^-) приобретает (в соответствии с правилом Хунда) устойчивую электронную конфигурацию 3d⁵.

В квантовых генераторах на основе полупроводниковых прямозонных соединений примеси используют прежде всего для создания p—n-переходов.

Представляет интерес легирование неизовалентными примесями кристаллов диэлектриков, на основе которых работают квантовые генераторы с оптическим возбуждением (так называемые оптические квантовые генераторы — ОКГ)¹. Эти кристаллы являются ионными соединениями-диэлектриками, содержащими кислород или фтор. Ширина запрещенной зоны у этих кристаллов составляет несколько электрон-вольт, и потому они прозрачны для оптических лучей.

Примеси играют в этих кристаллах роль «активаторов», вносящих в запрещенную зону примесные уровни 3, 2 и 1 (см. рис. 2.7).

При поглощении излучения накачки электроны забрасываются на самые верхние примесные уровни (уровни 3). Ниже должны быть расположены рабочие метастабильные уровни (уровни 2). На них создается высокая плотность инверсной населенности за счет безызлучательного перехода на эти уровни электронов с уровней 3, заброшенных туда при накачке.

Наконец, еще ниже должен быть расположен малонаселенный основной уровень (уровень 1), на который и совершается излучательный переход с метастабильного уровня. Этот рабочий переход и обеспечивает генерацию вынужденного когерентного излучения (см. гл. 2).

Чтобы обеспечить высокий КПД квантового оптического генератора, время жизни электронов на уровне 3 должно быть значительно меньше, чем на уровне 1, а на уровне 2 оно должно быть достаточно большим, чтобы гарантировать накопление на нем такого количества электронов, которое обеспечит эффективную генерацию когерентного излучения. Так, для рубинового генератора, легированного ионом Cr³⁺, время жизни τ_{2-3} составляет 10^{-7} — 10^{-8} с, а τ_{2-1} равно 10^{-3} с, т. е. время жизни на уровне 2 в 10^4 — 10^5 раз больше, чем на уровне 3.

Таким образом, разрешенные уровни, вносимые ионами активатора, ответственны за появление в кристаллах ОКГ областей селективного поглощения и спонтанной люми-

¹ См. гл. 2.

несценции. Спектр люминесценции и соответственно окрашивание кристалла (центры окраски) зависят от характера и взаимного расположения внесенных уровней.

Подчеркнем, что эти уровни и соответственно спектральные линии вследствие ряда причин отличаются от уровней атомов вещества активатора в свободном состоянии.

Дополнительное размытие вызывается химическими и структурными неоднородностями в решетке матричного кристалла, а также тепловыми колебаниями атомов матрицы. Если активаторами являются ионы металлов переходных групп, то на положение энергетических уровней и спектральных линий влияет также их магнитное взаимодействие между собой. Ясно, что это взаимодействие проявляется тем сильнее, чем больше концентрация таких ионов.

Все эти факторы могут привести к изменению длины волны генерируемого вынужденного излучения. Следовательно, один и тот же активатор при легировании им разных кристаллов, а также при введении его в разных концентрациях может давать излучения, характеризующиеся разной длиной волны и соответственно разной окраской кристаллов. Так, при содержании хрома в рубине в концентрации примерно 0,03 % (ат.) возникает розовый спектр, при 0,5 % (ат.) — красный, а при 8,0 % (ат.) и более — зеленый (последнее вследствие изменения параметра решетки Al_2O_3).

Во избежание дополнительных искажений в решетке кристалла-растворителя нужно, чтобы ионный радиус активатора максимально приближался к радиусу замещаемого им иона вещества кристалла-основы.

Кроме того, ион активатора должен удовлетворять определенным электронно-оптическим требованиям. В частности, как вытекает из сказанного выше, у него должно быть большое время жизни метастабильного уровня.

Указанным требованиям лучше всего соответствуют ионы редкоземельных и актиноидных элементов и некоторых металлов переходных групп: Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др., потому что излучательные переходы у этих ионов осуществляются в глубоко

лежащих электронных уровнях, лучше экранированных от воздействия электрического поля ионного остова матрицы.

Легирование кристаллов ОКГ активаторами обычно осуществляют в процессе их выращивания из расплава. Иногда для введения ионов или перехода их в нужную валентность применяют специальные операции, такие, например, как отжиг в соответствующей атмосфере, радиационное облучение и др.

Изовалентные примеси

Важное продвижение в развитии теории легирования полупроводников было достигнуто в 70—80-е гг. XX в. в результате исследования влияния на свойства полупроводников легирования их изовалентными примесями. Такое легирование позволяет управлять широким спектром свойств полупроводниковых материалов, что открывает дополнительные возможности для разработки новых полупроводниковых материалов с заданными свойствами и создания устройств на их основе.

Эта возможность приобретает важное значение в связи со все расширяющимся комплексом свойств, которыми должны обладать новые материалы и устройства.

Как отмечено выше, к свойствам, которые можно изменять с помощью изовалентного легирования, относятся прежде всего свойства, не связанные с изменением концентрации носителей заряда (см. табл. 15.1).

Но введение некоторых изовалентных примесей VB подгруппы в отдельные соединения класса $A^{III}B^V$ показало, что при этом меняется и концентрация носителей заряда. Такой результат не укладывается в представление о возможном поведении изовалентных примесей, если число валентных электронов, участвующих в связях у замещаемого и замещающего атомов, является одним и тем же. Это привело к неоднозначности толкования понятия «изовалентная примесь» разными авторами. Однако эта неоднозначность снимается, если под термином «**изовалентная примесь**» понимать примесь с такой валентностью, которая равна валентности замещаемых ею атомов растворителя. Если же примесь заме-

щает атомы другой валентности (как, например, при образовании антиструктурных дефектов), или размещается в междоузлиях (позициях внедрения), или растворяется по принципу вычитания, то в этом случае ее рассматривают как неизовалентную.

Возможна также ситуация, когда примесь занимает позиции, отвечающие изовалентному замещению, но при этом образует комплексы с участием неизовалентных примесей или собственных точечных дефектов. В таком случае изовалентное легирование может привести к изменению концентрации носителей заряда, но это уже будет следствием не прямого, а косвенного влияния изовалентного легирования. Прямое влияние на свойства полупроводника изовалентная примесь оказывает в том случае, когда ее поведение сводится только к замещению атома растворителя той же валентности.

Ответить на вопрос, является ли в данном конкретном случае влияние изовалентной примеси прямым или косвенным, а также изовалентна ли она вообще, можно только после тщательного сопоставления результатов анализа ее влияния на комплекс свойств.

Первыми работами, связанными с выяснением особенностей изовалентного легирования, были, видимо, исследования твердых растворов в системе Si—Ge, неограниченно растворимых друг в друге. Экспериментально найденный характер зависимости ширины запрещенной зоны от состава приведен на рис. 4.24. Видно, что в этой системе может быть получен материал с шириной запрещенной зоны в интервале от 1,1 (E_{gSi}) до 0,68 эВ (E_{gGe}).

Изовалентное легирование кремния германием и наоборот помимо изменения ширины запрещенной зоны приводит к уменьшению теплопроводности (усиливается рассеяние носителей заряда, а также фононов за счет искажений решетки из-за разности атомных радиусов Si и Ge). Поэтому сплавы Si—Ge применяют не только для изготовления электронных приборов, но и в качестве термоэлектрических материалов. В системах с неограниченной растворимостью изовалентных компонентов друг в друге концентрационная

зависимость коэффициента теплопроводности κ имеет вид кривых с минимумом, расположенным примерно при 50 % (ат.).

Взаимное растворение германия и кремния не вызывает появления разрешенных уровней в запрещенной зоне.

Важное значение в современных условиях имеют вопросы термической и радиационной стабильности свойств материалов. В этих целях изовалентные примеси могут также играть полезную роль. Например, германий и олово, будучи растворенными в кремнии, являются центрами захвата вакансий.

Наряду с рассмотренными эффектами, вызванными прямым влиянием легирования кремния германием, такое легирование приводит и к весьма интересным и важным косвенным эффектам, к которым, в том числе, относится существенное изменение поведения кислорода в кремнии. Введение германия замедляет процесс образования в кремнии термодоноров. Это, видимо, связано с тем, что германий замедляет скорость диффузии кислорода в кремнии, в частности, в результате упругого взаимодействия атомов германия и кислорода.

Изучение поведения изовалентных примесей в полупроводниковых соединениях было начато на примере твердых растворов между соединениями Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 — Bi_2Se_3 . Широко используемые как низкотемпературные термоэлектрические материалы, такие растворы обеспечивали повышение термоэлектрической эффективности вследствие снижения теплопроводности (усиления рассеяния фононов на статических искажениях решетки). Но детальное изучение изовалентных растворов на основе соединений было проведено позднее на соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. Применительно к соединениям $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ это были квазибинарные системы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ — $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Интерес к подобным системам был обусловлен следующим. В связи с бурным развитием оптоэлектроники для создания гетеролазеров, светодиодов и т. п. нашли широкое применение гетероэпитаксиальные композиции на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. В качестве подложки в них используют одно из соединений, в каче-

стве активного эпитаксиального слоя — твердый раствор на основе соединений, обладающий прямозонными переходами.

Кроме требований к зонной структуре эпитаксиального слоя, к нему предъявляются все более строгие требования совместимости с материалом подложки по атомной структуре и КТР. Отсутствие такой совместимости приводит к возникновению в гетерокомпозиции в процессе ее получения, охлаждения и последующих обработок значительных макронапряжений, а релаксация последних — к образованию дислокаций в приграничных объемах гетерокомпозиции. Повышенная дефектность гетерограницы и прилегающих к ней слоев — это причина концентрации в них рекомбинационно и электрически активных примесей и как следствие деградация приборов.

Условием предотвращения возникновения этих макронапряжений или их ослабления, обеспечивающим бездефектную «стыковку» кристаллических решеток подложки и эпитаксиального слоя, является такой подбор материалов слоя и подложки, чтобы разница межплоскостных расстояний (периодов решетки) у сопрягающихся плоскостей и разница в КТР материалов была минимальной.

Удовлетворение этих требований удастся реализовать, используя многокомпонентные твердые растворы с изовалентным замещением, идея которых была впервые высказана Ж. И. Алферовым.

Если твердые растворы образуются между соединениями типа АВ и включают в себя М сортов атомов А и N сортов атомов В, а атомные доли атомов каждого сорта равны соответственно x_m и y_n , то условие соблюдения равенства в твердом растворе суммарных атомных долей катионов и анионов можно представить в виде

$$\sum_m^M x_m = \sum_n^N y_n = 1. \quad (15.14)$$

Число степеней свободы равно $(M + N - 2)$; отсюда следует, что для независимого управления тремя (E_g , Δa и Δx) или только двумя параметрами нужно иметь пяти- или четырехкомпонентный твердый раствор соответственно.

Исходя из допущения о том, что период решетки и, следовательно, межплоскостные расстояния твердых растворов между изоморфными и изовалентными соединениями подчиняются правилу аддитивности (правилу Вегарда), можно найти математические выражения для составов, обладающих одинаковым периодом решетки, так называемых **изопериодных составов**.

Покажем это на примере четырехкомпонентного твердого раствора, образованного из четырех бинарных соединений. Расположим исходные бинарные соединения, точнее, периоды их решеток в вершинах квадрата. Обозначим периоды этих соединений a_{00} , a_{10} , a_{01} и a_{11} , где первый индекс соответствует координате x , а второй — координате y .

Если $a_{10} > a_{00}$ и при этом $a_{11} > a_{00}$, то из точки $x = 0$ и $y = 0$ можно провести изопериодную линию, уравнением которой является $a(x, y) = a_{00}$, т. е. изопериодную линию составов, период решетки которых равен периоду решетки соединения a_{00} .

Связь между значениями x и y вдоль изопериодной линии имеет вид

$$y = \frac{(a_{01} - a_{00}) - (a_{10} - a_{00})x}{(a_{01} - a_{00}) - (a_{00} + a_{11} - a_{10} - a_{01})x}. \quad (15.15)$$

Сложнее количественное и графическое построение **изоэнергетических линий** (линий составов с одинаковой шириной запрещенной зоны), особенно если с изменением концентрации меняется характер зонных переходов (от не прямых к прямым), а также линий, соответствующих сплавам с одинаковыми значениями КТР.

На рис. 15.6 в качестве примера приведены изопериодные и изоэнергетические линии для четверного твердого раствора системы GaSb—InSb—GaAs—InAs.

На рис. 15.7 даны четырехкомпонентные изовалентные системы и их спектральные интервалы.

Интерес представляют гетерокомпозиции на основе следующих систем: $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/InP$; $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}/GaAs$; $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$; $Al_xGa_{1-x}P_yAs_{1-y}/GaAs$; $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}/GaSb$; $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}/InAs$; $In_xGa_{1-x}P/In_yGa_{1-y}As$; $Pb_xSn_{1-x}Te/Pb_ySn_{1-y}Se$ и др.

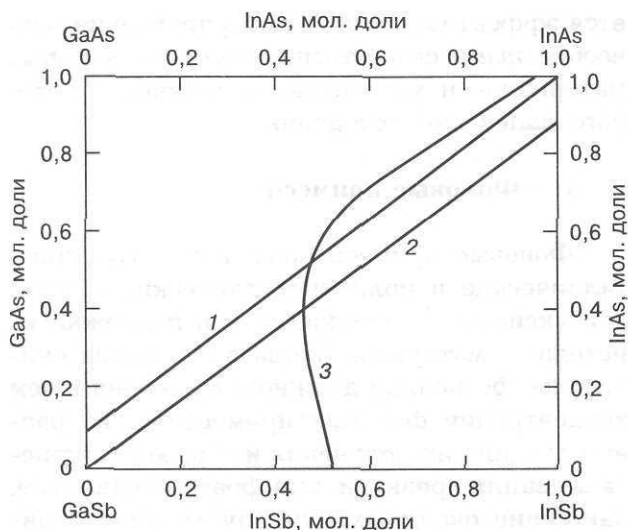


Рис. 15.6. Изопериодные составы твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, $\text{Sb}_{1-y}\text{In}_y\text{Sb}$, квазичетверной системы $\text{GaAs-InAs-InSb-GaSb}$, имеющих период решетки InAs (1) и GaSb (2), и изоэнергетическая линия (3) для твердых растворов с шириной запрещенной зоны 0,4 эВ (Долгинов Л. М., Дружинин Л. В., Елисе-ев П. Г. и др. // Квантовая электроника. 1976. № 4. С. 932.)

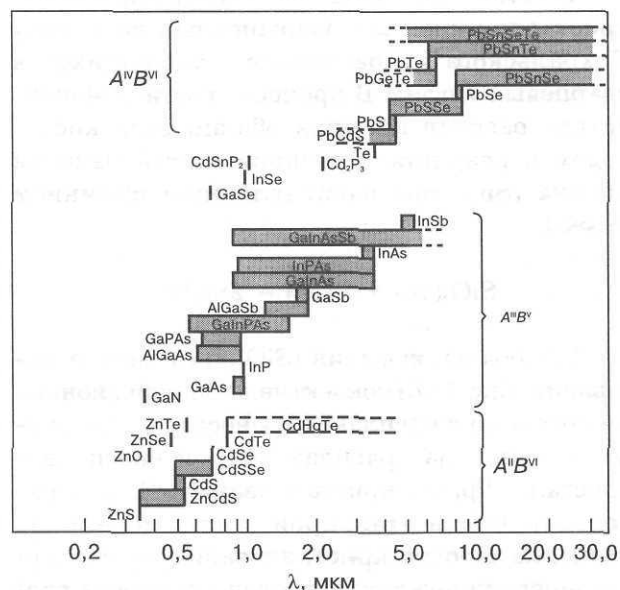


Рис. 15.7. Спектральные интервалы чувствительности приборов, изготовленных на основе различных изовалентных растворов

Изовалентное легирование может быть весьма эффективно использовано и во многих других целях.

Важное значение в современных условиях имеют термическая и радиационная ста-

бильность свойств материалов. И в этих целях изовалентные примеси могут также играть полезную роль.

Примеры применения изовалентного легирования полупроводников для других целей приведены в гл. 19.

Большой интерес помимо твердых растворов систем $A^{\text{III}}B^{\text{V}}-A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ представляет поведение элементов A^{III} и B^{V} в твердых растворах на основе соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$: они могут быть нейтральными добавками (растворяясь в «своей» подрешетке — изовалентная добавка) и электрически активными (растворяясь в «чужой» подрешетке — неизовалентная добавка — или в междоузлии).

Проиллюстрируем это на примере поведения висмута в InSb и GaAs .

Введение Bi в InSb приводит к заметному донорному эффекту. Концентрация электронов повышается до $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, чего не должно было произойти, если бы атомами висмута замещались атомы сурьмы. Весьма обоснованно предположение, что висмут в InSb располагается в междоузлиях в виде положительно заряженных ионов (доноров). Это хорошо согласуется с данными рентгеновского анализа и с тем, что большие размеры атомов Bi ($R_{\text{Bi}} = 0,146 \text{ нм}$, $R_{\text{Sb}} = 0,136 \text{ нм}$, $R_{\text{In}} = 0,144 \text{ нм}$) делают весьма возможным размещение в междоузлиях не нейтрального атома, а положительного иона.

С другой стороны, в GaAs и GaP , в которых растворимость висмута гораздо меньше, чем в InSb ($R_{\text{As}} = 0,118 \text{ нм}$, $R_{\text{P}} = 0,110 \text{ нм}$), введение висмута не увеличивает, а уменьшает концентрацию электронов и увеличивает их подвижность. Этот эффект может быть объяснен так. В GaAs и GaP основной фоновой примесью является кремний. Он ведет себя в соединениях $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ как амфотерная примесь, но доля кремния, замещающая галлий в GaAs и GaP , больше, чем доля кремния, замещающая мышьяк (фосфор), и потому кремний выступает в роли «донорной примеси».

С учетом этого эффект уменьшения концентрации электронов при введении висмута объясняется двумя факторами:

1) висмут способствует перераспределению кремния между подрешетками A^{III} и B^{V} в сто-

рону увеличения его доли в B^V , где он ведет себя как акцептор, что приводит к эффекту компенсации и уменьшению концентрации электронов;

2) висмут образует с кремнием ассоциаты, уменьшая долю «донорного» кремния, т. е. как бы очищает GaAs от кремния, и, следовательно, легированием висмутом или другой примесью можно достичь того же результата, что и введением в полуизолирующие соединения примесей с глубокими уровнями.

Таким образом, в InSb висмут, располагаясь в междоузлиях, ведет себя как неизовалентная примесь, а в GaAs и GaP — как изовалентная, но косвенно влияющая на свойства этих соединений.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что изовалентное легирование явля-

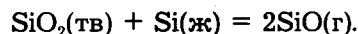
ется эффективным способом управления разнообразными свойствами полупроводниковых материалов и устройств, возможности которого далеко не исчерпаны.

§ 2. Фоновые примеси

Фоновые примеси попадают в монокристаллические и поликристаллические слитки, эпитаксиальные пленки, слои и подложки из исходного материала (когда в процессах очистки не обеспечили должного снижения в нем концентрации фоновых примесей) и на разных стадиях их получения и обработки (кристаллизация, резка и шлифовка, травление, нанесение оксидных или других диэлектрических покрытий, термообработка и др.) из аппаратуры, газовой среды и т. п.

В кремнии — это прежде всего кислород, углерод, бор, натрий, медь, литий, железо, а также некоторые другие металлы (в том числе переходные).

Рассмотрим поведение кислорода в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского из расплавов, находящихся в кварцевых тиглях. В процессе роста монокристалла расплав кремния обогащается кислородом в результате реакции восстановления кварца ($\text{SiO}_2(\text{тв})$) расплавленным кремнием ($\text{Si}(\text{ж})$):



Моноксид кремния ($\text{SiO}(\text{г})$) от мест образования (рис. 15.8) конвективно-диффузионными потоками в расплаве переносится к поверхностям раздела «расплав—газ» и «расплав—кристалл» (фронт кристаллизации). На поверхности расплав—газ происходит испарение $\text{SiO}(\text{г})$, на фронте кристаллизации — процессы перераспределения кислорода между растущим монокристаллом и расплавом (коэффициент распределения k кислорода в кремнии $\sim 0,5$). Концентрация кислорода в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, зависит от параметров процесса выращивания и обычно составляет $\sim 10^{17}$ — $2 \cdot 10^{18}$ ат./см³. Во многих случаях в легированных монокристаллах кремния concentra-

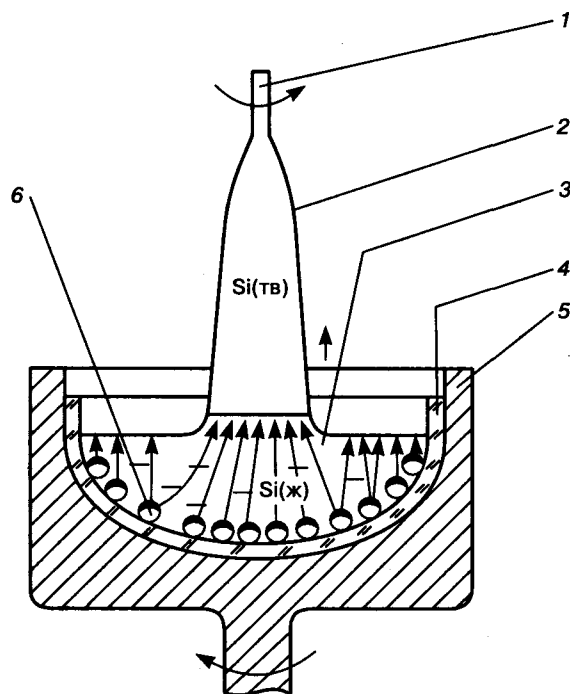


Рис. 15.8. Схема переноса монооксида кремния $\text{SiO}(\text{г})$ конвективно-диффузионными потоками в расплаве из мест образования на границе «расплав кремния $\text{Si}(\text{ж})$ — стенка тигля $\text{SiO}_2(\text{тв})$ » к границе «расплав кремния — газ» и к фронту кристаллизации выращиваемого по методу Чохральского кристалла кремния:
1 — затравочный монокристалл кремния; 2 — выращиваемый монокристалл кремния; 3 — расплав кремния; 4 — кварцевый тигель; 5 — подставка (обычно графитовая) для тигля; 6 — монооксид кремния $\text{SiO}(\text{г})$

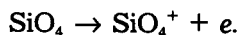
ция кислорода (фоновой примеси) на порядки (!) превышает концентрацию легирующей примеси.

Равновесная концентрация кислорода (C_0) в кремнии зависит от температуры:

$$C_0 = 2,2 \cdot 10^{22} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (15.16)$$

где Q — энергия растворения кислорода в кремнии, равная $\sim 1,4$ эВ.

Расчитанная по формуле (15.16) C_0 при температурах, близких к температуре кристаллизации, составляет $\sim 1,5 \cdot 10^{18}$ ат./см³. При охлаждении выращенного монокристалла кремния значение C_0 уменьшается и, в частности, при $T = 1000$ и 300 К составляет $\sim 1,9 \cdot 10^{15}$ и $6 \cdot 10^{-2}$ ат./см³ соответственно. Таким образом, монокристаллы кремния при температурах ниже температуры кристаллизации представляют собой пересыщенные по кислороду твердые растворы. Поэтому при постростовом охлаждении монокристаллов и всех последующих термообработках монокристаллов (и пластин, вырезанных из них) развиваются процессы распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии. Продукты распада — кластеры, предвыделения или выделения второй фазы — влияют на физические свойства кремния. Например, при отжигах монокристаллов кремния при температурах ~ 350 — 500 °С (~ 620 — 770 К) на начальных стадиях распада пересыщенного по кислороду твердого раствора образуются частицы типа Si_xO_y , некоторые из них электрически активны. Так, частицы SiO_4 являются донорами и ионизируются по реакции



Эти частицы получили название **термодоноров** (ТД). Скорость образования ТД ($dN_{\text{ТД}}/dt$) и их предельная концентрация ($N_{\text{ТД,пред}}$) зависят от концентрации кислорода (C_0) в монокристаллах кремния. В частности, при температуре 450 °С:

$$\frac{dN_{\text{ТД}}}{dt} = K_v C_0^4 \quad (15.17)$$

$$N_{\text{ТД,пред}} = m C_0^3, \quad (15.18)$$

где K_v — коэффициент скорости образования ТД; m — параметр пропорциональности, равный $\sim 3 \cdot 10^{-38}$.

$N_{\text{ТД,пред}}$ при $C_0 = 10^{17}$ и 10^{18} ат./см³ равна $\sim 10^{13}$ и 10^{16} см⁻³ соответственно. В связи с тем, что энергия ионизации ТД невелика, они заметным образом влияют на концентрацию носителей заряда в нелегированных и легированных (в которых концентрация ионизованной части электрически активной добавки соизмерима с концентрацией ТД) монокристаллах кремния. В материале n -типа ТД увеличивают концентрацию электронов, в материале p -типа за счет компенсации они уменьшают концентрацию дырок, причем иногда этот процесс приводит к **термоконверсии** материала (переходу p -типа в n -тип). Так как отжиги при температурах ~ 300 — 500 °С сопровождают как выращивание монокристаллов, так и создание на их основе приборных структур, важно уметь управлять скоростью образования ТД и их концентрацией. Установлено, что влиять на эти параметры можно отжигами при более высоких температурах и (или) легированием. Так, при температурах 650 — 700 °С происходит преобразование ТД в электрически неактивные частицы (отжиг ТД). Легирование изовалентными добавками тормозит процесс образования ТД. Например, легирование германием монокристаллов кремния, в которых $C_0 \leq 7 \cdot 10^{17}$ ат./см³, заметным образом снижает значение K_v (см. формулы (15.17)) и, следовательно, уменьшает скорость образования ТД (рис. 15.9). Следует сказать, что в ряде случаев кислород используют в процессах производства приборных структур на основе кремния: при их изготовлении на пластины кремния наносятся окисные покрытия. Процесс образования оксида (SiO_2 или SiO_{2-x}) проходит на границе раздела SiO_2/Si . Поскольку удельный объем оксида больше, чем удельный объем кремния, в слоях кремния, прилегающих к оксиду, образуются (эмитируются) межузельные атомы кремния. Концентрация межузельных атомов кремния превышает равновесную, и они образуют — особенно в без-

дислокационных монокристаллах — микродефекты (рис. 15.10) и способствуют формированию более сложных дефектов, например окислительных дефектов упаковки (рис. 15.11) или микродефектов с участием других фоновых примесей. Таким образом, оксиды кремния косвенно способствуют образованию различных дефектов в пластинах кремния. Эти образования, обычно электрически активные, отрицательно влияют на характеристики полупроводниковых приборов и способствуют развитию процессов их деградации. В связи с тем, что процессы окисления кремния в ходе изготовления сложных полупроводниковых приборов, в частности интегральных схем, используются многократно, важно уметь управлять процессами дефектообразования в объемных монокристаллах и монокристаллических пластинах кремния.

В GaAs среди фоновых примесей особую роль играет кремний, он создает мелкие донорные уровни, которые снижают электросопротивление подложек, изготовленных из такого арсенида галлия, что сводит на нет преимущества GaAs как материала полупроводящих подложек.

В связи с этим задача предотвращения вредной роли неконтролируемых примесей —

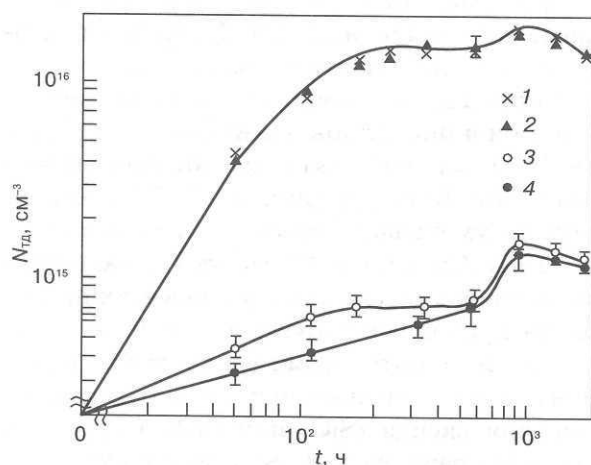


Рис. 15.9. Зависимости концентрации термодоноров в отожженных при 450 °С (1, 3) и легированных германием монокристаллах кремния (2, 4) от времени отжига (t) при различной концентрации кислорода в монокристаллах: 1, 2 — $1 \cdot 10^{18}$ ат./см³; 3, 4 — $6 \cdot 10^{17}$ ат./см³ (По работе: Дашевский М. Я., Корляков Д. Н. // Физика и техника полупроводников. 1989. Т. 23. Вып. 4)

одна из актуальных проблем материаловедения и технологии. Существуют различные способы ее решения.

Эффективным способом устранения вредного влияния фоновых примесей является создание различного рода стоков для точечных дефектов (собственных и примесных). Эти спо-

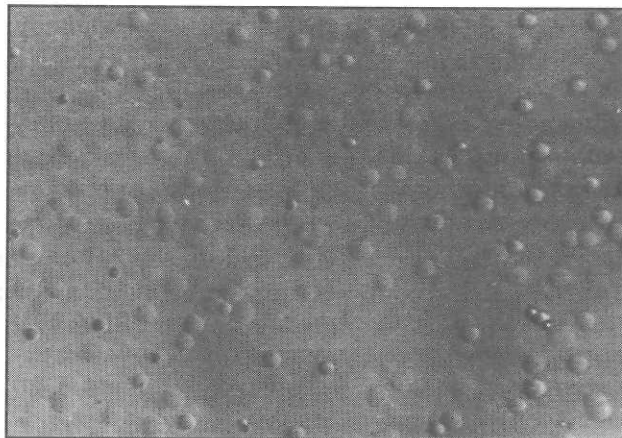


Рис. 15.10. Микродефекты в кремнии, выявленные на поверхности (100) селективным травлением ($\times 400$)

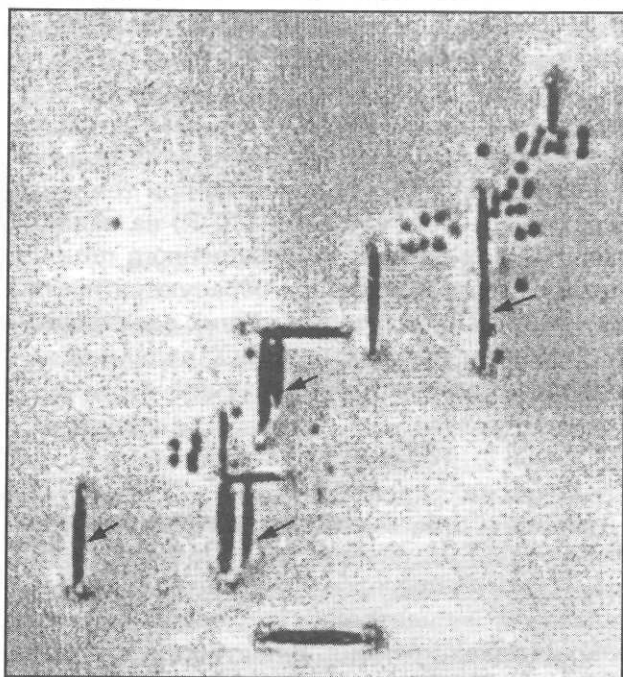


Рис. 15.11. Протравленная в селективном травителе поверхность (100) бездислокационного монокристалла кремния, прошедшего отжиг при температуре 1100 °С в окислительной среде в течение нескольких часов. Видны образовавшиеся в монокристалле окислительные дефекты упаковки (указаны стрелками) и микродефекты ($\times 240$)

собы называют **геттерированием**, а сами стоки — **геттерами** («поглотителями»).

Поскольку, как отмечено выше, фоновые примеси попадают на разных стадиях изготовления прибора, геттерирование также целесообразно проводить на разных стадиях. Конкретных способов геттерирования много. Они различны для разных материалов и устройств. Но все они основаны на том, что создают условия для направленной диффузии неконтролируемых примесей к геттерам, играющим роль стоков. Такая направленная диффузия может быть вызвана полями упругих напряжений (в макро- или микрообъемах), кулоновским взаимодействием либо градиентом концентраций.

Известны три группы методов, основанных на следующем:

- 1) введение геттеров на рабочую и нерабочую поверхности пластины-подложки;
- 2) введение геттеров в объем подложки;
- 3) геттерирование фоновых примесей во внешнюю фазу.

В первом случае геттерирующий нарушенный приповерхностный слой образуют созданием в нем стоков в виде дислокаций и микротрещин, что достигается в результате абразивной обработки поверхности (так называемый **абразивный геттер**) или ионной имплантации. Поля напряжений способствуют диффузии фоновых примесей из эпитаксиального слоя в этот нарушенный слой. Кроме того, нарушенный слой на рабочей поверхности подложки может служить барьером для проникновения дислокаций, вызванных макронапряжениями, из подложки в эпитаксиальный слой.

Вторая группа методов связана с созданием внутренних геттеров на некоторой глубине от рабочей поверхности подложки. Применительно к кремнию эффективную роль такого геттера могут играть преципитаты, дефекты упаковки, предвыделения кислородсодержащих фаз. Технологическая трудность заключается в том, что режимы получения и обработки подложек должны обеспечить малую концентрацию кислорода (меньше предела растворимости) в поверхностных слоях подложки и большую его концентрацию (выше предела растворимости), а также выделение

преципитатов в нижележащих слоях пластины-подложки. Это достигается с помощью рационально выбранных режимов отжига. Аналогичную роль могут играть предвыделения, содержащие фосфор, мышьяк, редкоземельные металлы.

Геттерирование во внешнюю фазу может быть обеспечено отжигом пластин в вакууме или специальной среде.

Вызвал особый интерес и получил важное практическое значение вопрос о **компенсации** мелких уровней, которые вносят фоновые примеси, глубокими уровнями, вводимыми соответствующими легирующими примесями.

Практическая значимость управляемой компенсации мелких уровней и принцип метода хорошо иллюстрируются на примере получения полуизолирующего (высокоомного) арсенида галлия. Высокая подвижность носителей заряда в GaAs, составляющая $> 8000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, делает его перспективным при создании на его основе сверхбыстродействующих интегральных схем. Наиболее эффективна технология изготовления активных элементов этих схем имплантацией соответствующих примесей непосредственно в полуизолирующую подложку GaAs. Но при этом подложка должна обладать высоким электросопротивлением, т. е. содержать небольшие количества примесей.

Монокристаллы GaAs содержат обычно случайные донорные и акцепторные примеси. При этом концентрация донорных примесей выше, чем концентрация акцепторных, и больше подвержена случайным колебаниям.

Идеальным условием компенсации было бы легирование акцепторной примесью в количестве $N_{\text{а.л.}}$, равном $N_{\text{а.л.}} = N_{\text{д.}} - N_{\text{а.}}$.

Но добиться этого легированием «мелким» акцептором практически не удастся из-за непостоянства $N_{\text{д.}}$. В этих условиях неизбежны перекомпенсация или недокомпенсация и, как следствие, низкое электросопротивление. Поэтому более эффективной является компенсация примесью, дающей глубокие акцепторные уровни ($N_{\text{а.л.}}^*$). Перекомпенсация в этом случае не столь опасна, так как энергия ионизации глубоких уровней намного больше, чем мелких.

Глава 16

ДИФФУЗИЯ В МАТЕРИАЛАХ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

§ 1. Движущие силы и разновидности процессов диффузии

Под *диффузией* понимают процесс направленного переноса частиц (атомов, ионов или молекул) в газах, жидкостях и твердых телах, связанный с тепловым движением этих частиц. Элементарный акт диффузии состоит в скачке одиночных частиц или их небольших групп на расстояния порядка межатомного.

Диффузия — очень распространенный процесс, совершающийся во всех твердых телах при повышенных температурах. Она играет важнейшую роль в технологии твердотельной электроники.

Диффузионные процессы использовались в человеческой практике на протяжении многих столетий. Но основные законы были впервые установлены А. Фиком только во второй половине XIX в.: вначале применительно к газовым и жидким средам (1855 г.), а позднее к твердым телам (1878 г.) и, в частности, к металлам (1896 г.). Зависимости, установленные А. Фиком, оказались справедливыми для многих технологических процессов (кристаллизация, спекание, легирование, создание p — n -переходов, химико-термическая обработка, геттерирование и т. д.), а также фазовых и структурных превращений (распад пересыщенных растворов, растворение и коагуляция частиц дисперсных фаз, образование комплексов, твердофазный синтез, перераспределение точечных дефектов и др.).

Особое значение имеют диффузионные процессы, протекающие в тонкопленочных композициях, состоящих из нескольких слоев материалов, различных по природе. Такие композиции являются основой всех микроэлектронных устройств. Если изменения состава массивных материалов, происходящие вследствие взаимной диффузии в слоях толщиной несколько микрометров и более, слабо влияют на свойства этих материалов, то в тонко-

пленочных композициях такие процессы диффузии могут привести к коренному изменению состава и структуры отдельных слоев и, как следствие, к деградации параметров приборов и интегральных схем и даже к выходу их из строя.

В общей форме движущей силой диффузии является градиент химического потенциала $d\mu/dx$, который может быть вызван разными причинами (см. гл. 8), чаще всего градиентом концентрации и температуры.

При отсутствии градиента концентрации имеют место случайные, беспорядочные, ненаправленные скачки атомов или атомных групп, т. е. ненаправленное их перемещение. Число частиц, попадающих в единицу времени на любую поверхность внутри рассматриваемой среды во встречных направлениях, будет одинаковым и тем большим, чем больше их объемная концентрация $C = N/V$, где N — количество частиц в объеме V .

При наличии градиента концентрации, т. е. в случае существования поверхности раздела между объемами с разной концентрацией частиц, число частиц, попадающих в единицу времени на единицу площади этой поверхности с разных сторон от нее, будет различно. Возникает результирующий поток частиц M , пропорциональный разности концентраций по обе стороны от данной поверхности.

Количество вещества, продиффундировавшего в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной к направлению диффузии — так называемая **плотность диффузионного потока атомов** M — пропорциональна этому градиенту. Эта зависимость описывается первым законом диффузии (первым законом Фика):

$$M = -L \frac{d\mu}{dx}, \quad (16.1)$$

где L — коэффициент пропорциональности, определяющий скорость выравнивания хими-

ческого потенциала. Минус перед правой частью уравнения (16.1) означает, что поток направлен в сторону уменьшения градиента.

Наиболее распространена **свободная диффузия**, когда градиент химического потенциала вызван градиентом концентрации $dC/dx \neq 0$. Свободная диффузия направлена в сторону выравнивания концентрации. Именно она описывается зависимостью (16.1).

Следует различать два случая свободной диффузии: гетеродиффузию и самодиффузию. **Гетеродиффузия** — это диффузия чужеродных атомов при наличии градиента их концентрации; **самодиффузия** — это случай диффузии в чистом веществе атомов этого же вещества под влиянием градиента изотопного состава. Процесс идет в сторону выравнивания этого градиента. Искусственным путем такой градиент создают чаще всего нанесением на поверхность образца слоя того же вещества, но обогащенного одним из изотопов. Этот градиент используют для экспериментального определения коэффициентов самодиффузии.

Кроме свободной различают **вынужденную диффузию**, возникающую под воздействием направленных внешних сил. Вынужденная диффузия, как правило, приводит не к выравниванию, а к увеличению градиента концентраций. Различают следующие основные виды вынужденной диффузии: термо-, электро-, баро- и восходящая диффузия.

Термодиффузия происходит под действием градиента температуры dT/dx . Поток направлен при этом в сторону более низких температур; пример — диффузия носителей заряда от горячего спая к холодному в термоэлектрических преобразователях энергии.

Электродиффузия протекает под действием электрического поля (градиента потенциала dE/dx). При этом заряженные частицы (ионы) диффундируют в сторону полюса противоположного знака; пример — диффузия в полупроводниках под влиянием внутренних электрических полей, электродиффузия в тонкопленочных алюминиевых проводниках (см. гл. 4), электролитические процессы.

Бародиффузия осуществляется под действием поля тяжести или давления dP/dx ;

пример — ликвация по химическому составу в кристаллизующемся слитке, вызванная различием удельного веса компонентов сплава (обогащение нижней части слитка тяжелыми элементами).

Восходящая диффузия возникает под действием градиента упругих напряжений $d\sigma/dx$. Поток атомов больших размеров при этом направлен в область, испытывающую напряжения растяжения, а поток атомов малых размеров — в сжатую область; пример — образование при нагреве примесных атмосфер вокруг дислокаций.

§ 2. Количественные закономерности диффузии

Для совершения элементарного акта диффузии атом (группа атомов) должен преодолеть определенный энергетический барьер, величину которого характеризует **энергия активации диффузии** Q .

В зависимости от конкретного механизма диффузии в твердом теле (см. ниже) Q по порядку величины колеблется примерно от 0,5 до нескольких электрон-вольт.

Средняя тепловая энергия колеблющихся атомов ($3/2 \cdot kT$) в твердом теле в зависимости от температуры составляет $\sim 0,025$ — $0,2$ эВ, что значительно меньше Q . Следовательно, чтобы диффузия атомов стала возможной, нужна флуктуация тепловой энергии. Вероятность элементарного акта диффузии (т. е. перескока) f пропорциональна вероятности таких флуктуаций. Так как распределение квантов тепловой энергии в кристалле подчиняется статистике Максвелла—Больцмана, то указанная вероятность, в свою очередь, пропорциональна $\exp[-Q/(kT)]$, как и вероятность всех термически активируемых процессов. Вероятность перескока f , кроме того, пропорциональна частоте колебаний атомов ν и числу мест в ближайшей координационной сфере Z_k , на которые атом может перескочить. Отсюда

$$f = cZ_k\nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (16.2)$$

где c — коэффициент пропорциональности, близкий к единице; ΔS — изменение энтро-

пии при перескоке, связанное с нарушением упорядоченного расположения атомов в решетке (поэтому $\Delta S > 0$).

Сколь резка зависимость частоты перескока от температуры, вытекающая из выражения (16.2), видно из следующего примера: при диффузии углерода в железе ($Q \approx 0,9$ эВ) атом углерода совершает при 20 и 1545 °С соответственно $2,5 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10^{11}$ скачков в секунду.

Количественные закономерности свободной диффузии, независимо от ее атомного механизма, описываются с помощью первого и второго законов диффузии. Для случая свободной диффузии под влиянием градиента концентрации dC/dx **первый закон диффузии** имеет вид

$$M = -D \frac{dC}{dx}, \quad (16.3)$$

где D — коэффициент диффузии, в первом приближении равный $D = \frac{1}{6} f d^2$ (d — длина атомного скачка). D^1 измеряется в квадратных сантиметрах в секунду, $\text{см}^2/\text{с}$.

Для практических целей больший интерес представляет количественная зависимость изменения концентрации диффундирующего вещества (**диффузанта**) не только как функ-

кции расстояния x , но и как функции длительности диффузии τ , т. е. двух переменных. Поэтому указанная зависимость выражается в частных производных. Она представляет собой **второй закон диффузии (второй закон Фика)**.

Рассмотрим плотность диффузионного потока атомов через две плоскости, смещенные одна относительно другой на расстояние Δx (рис. 16.1). Для упрощения принимаем значение D независимым от концентрации и направления скачка, а размер плоскости s равным 1 см^2 . Поток через первую плоскость составляет $D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x$, а через вторую — $D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+\Delta x}$.

В результате за время $\Delta \tau$ в объеме $V = s \Delta x = 1 \cdot \Delta x$ останется количество вещества

$$\Delta M = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x \Delta \tau - D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} \Delta \tau;$$

Учитывая, что $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x + \Delta x \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$,

получаем $\Delta M = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Delta x \Delta \tau$, и второй закон диффузии можно записать как

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (16.4)$$

При более строгом подходе необходимо учитывать дополнительные факторы, такие как зависимости коэффициента диффузии от концентрации, меняющейся в ходе диффузии, от наличия внутренних электрических полей, от возможного комплексообразования между диффузантом и другими примесями и несовершенствами. Эти вопросы рассмотрены ниже.

Общим для всех случаев диффузии является параболический характер зависимости между временем диффузии и расстоянием, пройденным за это время диффузантом.

Рассмотрим характер этой зависимости на простейшем примере одномерного пространства, в котором в начале процесса имеет место градиент концентрации (рис. 16.2). Принимаем для упрощения, что диффузант сконцентрирован в координате 0. При этом $C(x > 0) = 0$.

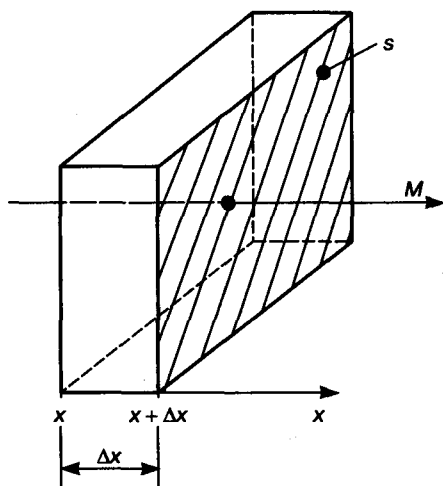


Рис. 16.1. Плотность потока частиц M через элемент объема сечением $s = 1 \text{ см}^2$ и толщиной Δx

¹ $D = M \frac{\Delta x}{\Delta C} = \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \cdot \frac{\text{см}}{\text{г} \cdot \text{моль}/\text{см}^3} = \text{см}^2/\text{с}$.

Пусть длина одного скачка во всех случаях равна δ , а направления скачков носят случайный характер, т. е. скачки вправо и влево равновероятны. Тогда при большом числе скачков среднеалгебраическое расстояние x , на которое каждый атом удалится от места начала скачков, будет равно нулю. Однако среднеквадратичное расстояние $\bar{x}^2$ (под которым понимают среднее из значений x^2 для множества атомов, каждый из которых совершил N скачков), являющееся мерой общего расстояния, пройденного атомами от начала отсчета, не будет равно нулю.

Для каждого атома имеет место равенство

$$\begin{aligned}\bar{x}^2 &= (\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_N)(\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_N) = \\ &= \delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots + \delta_N^2 + 2\delta_1\delta_2 + \dots + 2\delta_{N-1}\delta_N.\end{aligned}\quad (16.5)$$

Поскольку δ_i для упрощения имеет одинаковые значения и с равной вероятностью является положительным или отрицательным, то для скачков множества атомов сумма всех удвоенных произведений будет равна нулю. Тогда $\bar{x}^2 = N\delta^2$ и $\sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{N}\delta$.

Число скачков N определяется как произведение частоты скачков f на время их совершения τ . Отсюда

$$\sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{f\tau}\delta. \quad (16.6)$$

Поскольку для трехмерной диффузии $f\delta^2/6 = D$, то для одномерной диффузии справедливо соотношение

$$\sqrt{\bar{x}^2} = x = \sqrt{2D\tau}, \quad (16.7)$$

т. е. $\tau \approx x^2$, где x — так называемая **диффузионная длина**, т. е. расстояние, на которое пройдет диффузия за время τ .

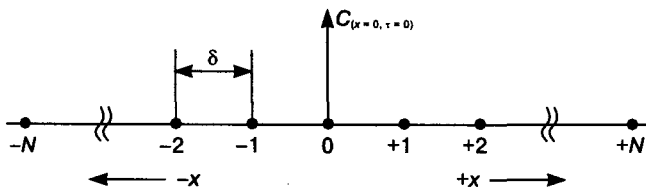


Рис. 16.2. Диффузия в одномерном пространстве при наличии градиента концентраций. В начале процесса ($\tau = 0$) все количество диффузанта сконцентрировано в точке $x = 0$; δ — длина одного скачка

Следовательно, чтобы диффузия прошла на расстояние, в k раз большее данного, время диффузии должно быть увеличено в k^2 раз. Это и означает, что диффузионная длина меняется во времени по параболическому закону.

Эта зависимость позволяет оценивать коэффициент диффузии из данных о времени и пути диффузии, а также проверять, имеет ли данный процесс диффузионную природу.

§ 3. Частные решения второго уравнения диффузии

Решается уравнение второго закона диффузии, включающее две переменные величины x и τ , в частных производных, как и уравнения теплопроводности. При этом должны быть оговорены начальные и граничные условия. Начальные условия устанавливают распределение диффузанта в начале процесса ($\tau = 0$), т. е. $C(x, 0)$; граничные — концентрацию диффузанта на поверхности или по глубине по прошествии времени τ , т. е. $C(0, \tau)$ или $C(x, \tau)$.

Уравнения диффузии решают несколькими методами. Одним из наиболее принятых является метод решения в виде функции ошибок (интеграл вероятности, функция Крампа): $C = 1 - \text{erf}[x/(2\sqrt{D\tau})]$. Некоторые значения функции ошибок $x/(2\sqrt{D\tau})$ и $1 - \text{erf}[x/(2\sqrt{D\tau})]$ приведены ниже:

$1 - \text{erf}[x/(2\sqrt{D\tau})]$	1,00	0,9	0,8	0,7	0,6
$x/(2\sqrt{D\tau})$	0	0,09	0,179	0,272	0,371
$1 - \text{erf}[x/(2\sqrt{D\tau})]$	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$x/(2\sqrt{D\tau})$	0,447	0,595	0,733	0,906	1,16

Приняты следующие определения источников диффузии и объектов, в которые осуществляется диффузия.

Неограниченное тело — объект, размеры (L) которого во много раз больше диффузионной длины, достигаемой за принятое время диффузии, $L \gg 2\sqrt{D\tau}$.

Полуограниченное тело — объект, который с одной стороны ограничен плоскостью $x = 0$, а в другую сторону простирается на расстояние $L \gg 2\sqrt{D\tau}$.

Тело конечных размеров — объект, размеры которого в направлении диффузии сопоставимы с диффузионной длиной $\sqrt{D\tau}$.

Неограниченный источник — источник диффузанта, в котором концентрация последнего остается постоянной в течение всего процесса.

Ограниченный источник — источник диффузанта, концентрация которого не восстанавливается в ходе процесса.

Отражающая граница — граница, через которую диффузия не идет.

Рассмотрим теперь некоторые частные решения, справедливые при заведомо приближенном допущении о независимости коэффициента диффузии от концентрации диффузанта.

Диффузия в полуограниченное тело из постоянного источника (рис. 16.3).

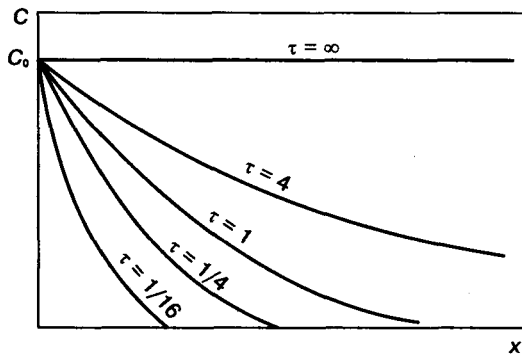


Рис. 16.3. Диффузия в полуограниченное тело из постоянного источника. Здесь и далее (рис. 16.4—16.7): значения τ приведены в условных единицах

Начальные условия

$$C(x, 0) \begin{cases} C(0, 0) = C_0, \\ C(x > 0, 0) = 0. \end{cases}$$

Граничные условия

$$C(x, \tau) \begin{cases} C(0, \tau) = C_0, \\ C(x, \infty) = C_0/2, \end{cases}$$

где C_0 — концентрация диффузанта в исходном состоянии.

Источник расположен вне тела, а концентрация диффузанта на границе тела поддерживается постоянной. Примером этого является диффузия из газовой фазы при создании p — n -перехода.

Решение уравнения диффузии дает зависимость

$$C(x, \tau) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) \quad (16.8)$$

Определив экспериментально для данных x и τ значение $C(x, \tau)/C_0$, равное функции Крампа, находят $x/(2\sqrt{D\tau})$, а из него — коэффициент диффузии D .

Диффузия из бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело. В тонком слое внутри неограниченного тела содержится диффундирующее вещество общим количеством Q .

Начальные условия

$$C(x, 0) \begin{cases} C(0, 0) = Q, \\ C(x > 0, 0) = 0. \end{cases}$$

Граничные условия

$$C(x, \tau) - C(0, \tau > 0) < Q.$$

Решение уравнения дает

$$C(x, \tau) = \frac{Q}{2\sqrt{D\tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right). \quad (16.9)$$

Функция $\exp[-x^2/(4D\tau)]$ четная, что означает симметричное распределение концентрации диффузанта относительно исходной плоскости. Концентрационные кривые, описывающие зависимость концентрации от расстояния x , приведены на рис. 16.4.

Площадь под каждой из кривых на рис. 16.4 равна Q , а максимум кривой понижается пропорционально корню квадратному из времени отжига.

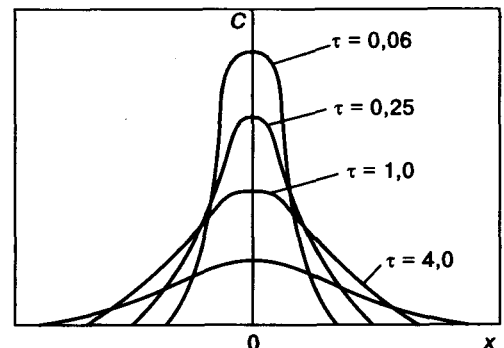


Рис. 16.4. Диффузия из тонкого слоя в неограниченное тело

Диффузия из тонкого слоя в неограниченное тело при наложении вынужденной диффузии. На вещество, диффундирующее из бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело под влиянием градиента концентраций, действует внешнее силовое поле, сообщаемое диффузанту дополнительную скорость v в том же направлении, см. уравнение (16.13).

Частное решение для данного случая можно записать как

$$C(x, \tau) = \frac{Q}{2\sqrt{D\tau}} \exp\left(-\frac{(x - v\tau)^2}{4D\tau}\right). \quad (16.10)$$

График распределения концентраций имеет вид, представленный на рис. 16.5.

В отличие от случая свободной диффузии (см. рис. 16.4), все концентрационные кривые сдвинуты в направлении действия поля на величину $v\tau$ (см. рис. 16.5). Это легко по-

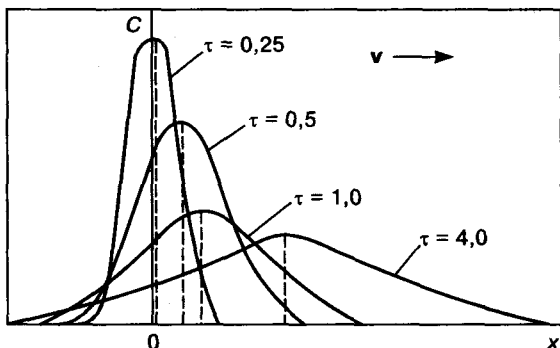


Рис. 16.5. Диффузия из тонкого слоя в неограниченное тело при наложении вынужденной диффузии

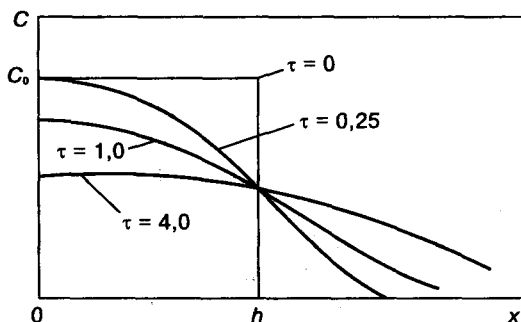


Рис. 16.6. Диффузия из конечного источника толщиной h в полуограниченное тело с отражающей границей

нять, если представить себе процесс, протекающий под влиянием двух движущих сил, действующих независимо или как бы разделенных на два последовательных процесса. Вначале под действием градиента концентраций распределение диффузанта будет таким, как показано на рис. 16.4, т. е. симметричным относительно сечения $x = 0$. Затем, под влиянием вектора скорости v все кривые смещаются вправо на расстояние, зависящее от $v\tau$, в соответствии с уравнением (16.10).

Диффузия из конечного источника толщиной h в полуограниченное тело с отражающей границей.

Начальные условия

$$C(x, 0) \begin{cases} C(x < h, 0) = C_0, \\ C(x > h, 0) = 0. \end{cases}$$

Граничные условия

$$C(x, \tau) \begin{cases} C(x < h, \tau) < C_0, \\ C(x > h, \tau) = C_0/2. \end{cases}$$

Распределение концентрации при разных τ для рассматриваемого случая показано на рис. 16.6.

Источник толщиной h имеет в исходном состоянии повышенную, но конечную концентрацию диффузанта C_0 . Диффузия при отжиге идет только в одну сторону: вправо по оси x (см. рис. 16.6).

Примером может служить «разгонка» примеси после «загонки» низкотемпературной диффузией или ионной имплантацией с последующим покрытием тех граней образца, где диффузия не должна происходить, слоем соединения, через которое диффузия практически не идет.

Для этого случая

$$C(x, \tau) = \frac{C_0}{2} \left(\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{D\tau}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{D\tau}} \right). \quad (16.11)$$

До тех пор пока при $\tau > 0$ на отражающей границе концентрация превышает $C_0/2$, на границе $x = h$ сохраняется концентрация $C_0/2$. После этого начинается уменьшение концентрации на $x = h$ до значений, меньших $C_0/2$.

Диффузия в процессе наращивания эпитаксиального слоя. Эпитаксиальное наращи-

вание слоя ведется на легированной подложке. Легирующая примесь перераспределяется диффузией между растущим эпитаксиальным слоем и подложкой. Конечный результат зависит от соотношения концентраций и типа примеси в подложке и слое, от скорости роста пленки, температуры и др.

Рассмотрим случай наращивания гомоэпитаксиального слоя германия, легированного фосфором, на подложку из германия, легированного галлием, с постоянной скоростью v . Как видно из рис. 16.7, концентрация фосфора в подложке C_1 меньше, чем концентрация фосфора в слое C_2 . Следовательно, концентрационный профиль в начале процесса имеет ступенчатый характер.

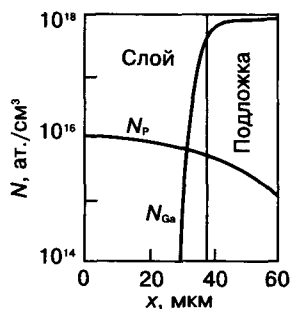


Рис. 16.7. Диффузия в процессе наращивания гомоэпитаксиального слоя Ge—Ge. Подложка легирована галлием, эпитаксиальный слой — фосфором

Запишем в общем виде уравнение диффузии фосфора для этого случая

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (16.12)$$

Решение диффузионной задачи в этом конкретном случае имеет вид

$$C(x, \tau) = \frac{C_1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(1 - \frac{x - v\tau}{2\sqrt{D_1\tau}} \right) + \exp \left(\frac{v\tau}{D_1} \right) \times \right. \\ \left. \times \operatorname{erf} \left(1 - \frac{x + v\tau}{2\sqrt{D_1\tau}} \right) \right] + \frac{C_2}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{x - v\tau}{2\sqrt{D_2\tau}} \right], \quad (16.13)$$

где D_1 , D_2 — коэффициент диффузии в подложке и в слое соответственно; D — суммарный коэффициент диффузии фосфора.

На рис. 16.7 приведены рассчитанные по этой формуле профили распределения примесей фосфора и галлия в германиевой гомоэпитаксиальной композиции, возникшие в процессе роста слоя.

§ 4. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации диффундирующей примеси и вещества матрицы

Допущение о независимости коэффициента диффузии от концентрации диффузанта (точнее, от соотношения концентраций атомов диффузанта и матрицы), которым мы пользовались выше, является грубым приближением.

Когда концентрация атомов диффузанта не очень мала, скорость их переноса в направлении градиента обусловлена не только их собственным перемещением, но и встречным перемещением атомов матрицы. Вероятность каждого из этих процессов зависит от концентрации компонентов, непрерывно меняющейся в ходе диффузии.

Проанализируем это на простейшем примере взаимной диффузии компонентов A и B , образующих между собой диаграмму фазового равновесия с неограниченной растворимостью.

При нагреве на некоторую температуру $T < T_{\text{пл}A}$ и $T_{\text{пл}B}$ через границу, отделяющую области 100 % (ат.) A и 100 % (ат.) B , начнется процесс взаимодиффузии. В результате этого процесса, если размеры образцов в направлении диффузии значительно превышают диффузионную длину, возникнет профиль парциальной атомной концентрации C_A компонента A , который будет представлять собой непрерывный ряд твердых растворов от 100 % (ат.) компонента A до 100 % (ат.) компонента B в полном соответствии с диаграммой состояния.

Если $D_B \ll D_A$, то профиль практически соответствует случаю диффузии компонента A в чистый компонент B , и значение коэффициента D_A можно найти из данных о концентрации C_A на глубине x за время τ , т. е. из $C_A(x, \tau)$, как это описано выше. Если же коэффициенты D_B и D_A сопоставимы, то профиль будет функцией встречной диффузии компонентов, и коэффициенты D_A и D_B теперь уже нужно определять из измеренного коэффициента взаимной диффузии $\bar{D}_{AB}(x)$, который описывает эффективный перенос атомов компонента A от границы раздела $x = 0$,

обусловленный одновременным встречным перемещением атомов A и B . Статистическая вероятность замещения атомов B атомами A будет пропорциональна концентрации $C_B(x)$. Тогда выражение для $\bar{D}_{AB}(x)$ примет вид

$$\bar{D}_{AB}(x) = D_A C_B(x) + D_B C_A(x). \quad (16.14)$$

Определение D_A и D_B по $\bar{D}_{AB}(x)$, зависящему от концентрации, требует довольно сложных расчетов. Можно оценить $\bar{D}_{AB}$ по предварительно найденным (экспериментально) из профиля распределения компонентов концентрациям C_A и C_B , обозначив его через $\bar{D}_{AB}(C_A, C_B)$. Установив эти значения $\bar{D}_{AB}$, соответствующие разным концентрациям, можно по уравнению (16.14) определить отдельно коэффициенты D_A и D_B при данной температуре. Оценив эти значения для разных температур, можно найти значения соответствующих энергий активации Q_A и Q_B .

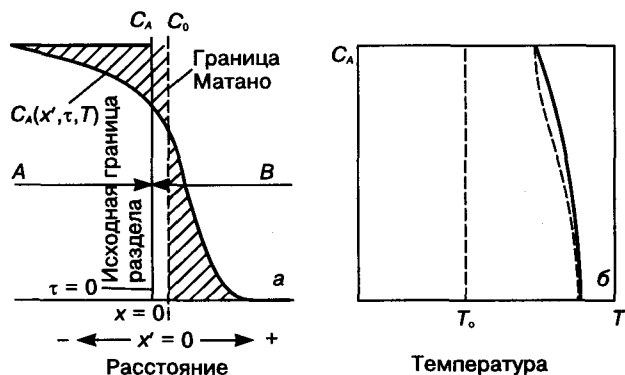


Рис. 16.8. Диффузионный профиль распределения компонента A в компоненте B (а), неограниченно растворимых друг в друге, и диаграмма фазовых равновесий системы $A-B$ (б). T_0 — температура отжига

Расчет $\bar{D}_{AB}(x)$ для данных C_A и C_B можно выполнить следующим образом.

Скорость изменения концентрации C одного из компонентов диффузионной пары определяется, как было отмечено выше, вторым законом диффузии:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right).$$

Аналитические решения этого уравнения невозможны, поскольку $D(x)$ зависит от кон-

центрации. Но уравнение второго закона можно упростить, если в любой момент времени τ вести отсчет расстояния x не от исходной границы $x = 0$, а от так называемой границы Матано в тот же момент времени. Под **границей Матано** понимают границу, через которую в данный момент времени число атомов A и B , диффундирующих навстречу друг другу, равно между собой. Граница Матано (обозначим ее через $x' = 0$) движется относительно физической границы раздела $x = 0$, так что выполняется условие

$$\int_{C_A(x'=0)}^{C_0} x' dC_A = \int_0^{C_A(x'=0)} (-x') dC_A, \quad (16.15)$$

соответствующее равенству заштрихованных площадей на рис. 16.8, т. е. на каждый момент времени количество вещества, ушедшее из объема слева от границы Матано, равно количеству вещества, пришедшему в объем, расположенный справа от границы Матано.

Количество вещества A , находящегося в момент τ на границе Матано, $C_A(x', \tau)$ зависит от переменной $\lambda = x'/\sqrt{\tau}$.

Тогда уравнение второго закона диффузии можно записать в виде

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{\partial C}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\bar{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (16.16)$$

Интегрирование по λ дает

$$\bar{D}(C = C_1) = -\frac{1}{2} \frac{d\lambda}{dC} \int_{C=0}^{C=C_1} \lambda dC, \quad (16.17)$$

$$\text{где } \int_{C=0}^{C=C_1} \lambda dC = 0.$$

Для некоторого фиксированного момента времени τ_1

$$\bar{D}(C = C_1) = \frac{1}{2\tau_1} \left(\frac{dx'}{dC} \right)_{C=C_1} \int_{C=C_1}^{C=C_0} x' dC, \quad (16.18)$$

$$\text{где } \int_{C=0}^{C=C_0} x' dC = 0.$$

Формула (16.18) позволяет по экспериментально полученной зависимости $C(x)$ вычислить коэффициент $\bar{D}_{AB}$, изменяющийся с кон-

центрацией. Наклон и интеграл можно определить (измерить) непосредственно по экспериментальной кривой $C(x)$.

§ 5. Возможные атомные механизмы диффузии в твердых телах

Универсального механизма диффузионных перемещений для всех материалов и условий нет.

Наиболее вероятны следующие механизмы диффузии.

Вакансионный механизм. При наличии вакансии в объеме или поверхностном слое решетки какой-либо из соседних с ней атомов может скачком занять ее место (рис. 16.9, 1), а вакансия займет место атома. Многократное повторение такого акта и будет представлять собой диффузию атомов в одном направлении и соответственно диффузию вакансий в обратном. Однако даже при переходе атомов в соседнюю вакансию, находящуюся в ближайшей координационной сфере, они должны преодолеть определенный энергетический барьер. Это вызвано необходимостью частичного разрыва связей с атомами, соседними в исходном состоянии, и упругого смещения атомов, окружающих вакансию. Если атом переходит в вакансию, расположенную во второй координационной сфере, то это смещение еще больше, а барьер соответственно еще выше.

Энергетический барьер, который атому необходимо преодолеть для перехода в имеющуюся соседнюю вакансию, представляет собой энергию активации миграции по вакансиям Q_{mv} . В общем же случае для диффузии по вакансионному механизму нужно еще затратить энергию на образование вакансии Q_v . Таким образом, суммарная энергия активации диффузии по вакансионному механизму равна

$$Q_{\Sigma v} = Q_v + Q_{mv}. \quad (16.19)$$

В результате выражение для вероятности перескоков атомов по вакансиям имеет вид

$$f = cZ_k v \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q_{mv}}{RT}\right). \quad (16.20)$$

Здесь c — константа, близкая к 1; Z_k — координационное число; v — частота колебаний атомов.

Значения Q_v и Q_{mv} для самодиффузии некоторых элементов приведены в табл. 16.1.

Вакансионный механизм является основным для самодиффузии (см. ниже) и гетеродиффузии примесей замещения. Энергия активации гетеродиффузии по вакансионному

Таблица 16.1. Значения энергий активации самодиффузии по вакансионному механизму, эВ

Энергия активации	Si, K4	Ge, K4	Cu, K12	Al, K12	Fe _α , K8	Zn, Γ12
$Q_{\Sigma v}$	4,5—5,5	2,5—4,0	2,2	1,5	2,7	1,2
Q_v	3,5—4,0	2,0—3,0	—	—	—	—
Q_{mv}	1,0—1,5	0,5—1,0	—	—	—	—

Обозначения: К — кубическая решетка; Γ — гексагональная.

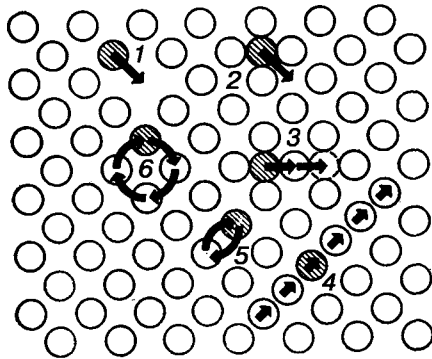


Рис. 16.9. Возможные механизмы диффузии: 1 — вакансионный; 2 — межузельный; 3 — межузельный вытеснения; 4 — краудинный; 5 — обменный; 6 — кольцевой

механизму, как правило, меньше, а скорость диффузии больше, чем в случае самодиффузии.

Важнейшим следствием, вытекающим из сказанного выше, является высокая чувствительность скорости диффузии по вакансионному механизму к структурным дефектам. Наличие вакансий, а также источников внутри кристалла, облегчающих образование вакансий (дислокаций и их порогов и др.), способствует уменьшению энергий активации диффузии по вакансионному механизму и ускорению последней.

Необходимо иметь в виду, что вакансионный механизм самодиффузии, конечно, не означает равенства коэффициента самодиффузии $D_{\text{смд}}$ и коэффициента диффузии вакансий D_v в данном материале. С учетом фактора корреляции, который будет рассмотрен в § 6, коэффициенты $D_{\text{смд}}$ и D_v связаны между собой зависимостью

$$D_{\text{смд}} = D_v \frac{C_v}{C_y}, \quad (16.21)$$

где C_v — концентрация вакансий; C_y — общая концентрация узлов.

Межузельный механизм. В этом случае атом, расположенный в междоузлии (раствор внедрения), скачком перемещается в одно из ближайших свободных междоузлий (рис. 16.9, 2). Скорость диффузии при этом лимитируется энергией активации Q_{mi} атомов, мигрирующих по междоузлиям. Значение Q_{mi} , как правило, тем выше, чем больше атомный радиус атома-диффузанта. Это связано с искажениями решетки, обусловленными размещением атома в междоузлии. Эти искажения тем больше, чем плотнее упаковка кристаллической решетки. Поэтому в металлах они больше, чем в веществах с ковалентной связью — полупроводниках. В металлах вероятность самодиффузии и гетеродиффузии по междоузлиям атомов больших размеров, образующих растворы замещения, настолько мала, что фактически с ней можно не считаться. В металлах по междоузлиям диффундируют практически только примесные атомы малых размеров, растворимые по принципу внедрения (H, B, C, N).

В полупроводниках, компактность решеток которых вдвое меньше, чем у металлов, вероятность гетеродиффузии по междоузлиям и даже самодиффузии достаточно велика, и на практике с ней часто встречаются, особенно при повышенных температурах. Практически важным для полупроводников является случай диффузии по междоузлиям атомов примесей и даже собственных компонентов при распаде пересыщенных твердых растворов на основе полупроводников, а также при образовании в них микровыделений (см. гл. 19).

Значения Q_{mi} намного больше Q_{mv} , но заметно меньше суммарной энергии активации диффузии по вакансиям, включающей энергию образования вакансий и их миграции. В первом приближении $Q_{mi} = (0,5+0,7)Q_v$. Значения Q_{mi} составляют 1,0—1,5 эВ для Si, Ge, Cu и 1,0 эВ для Fe.

Таким образом, если в металлах самодиффузия происходит только по вакансиям, то в полупроводниках помимо вакансионного при определенных условиях параллельно реализуется и межузельный механизм.

Межузельный механизм вытеснения. Он состоит в том, что межузельный атом выталкивает ближайшего соседа из узла и занимает его место (рис. 16.9, 3). Вытесненный в междоузлие атом выталкивает соседа и т. д. Происходит как бы эстафетное перемещение. Энергия активации диффузии по такому механизму меньше, чем по обычному межузельному. Предполагают, что этот механизм реализуется при диффузии катионов в некоторых ионных соединениях.

Краудионный механизм. Под краудионом¹ понимают группу атомов, расположенных вдоль направления с максимально плотной упаковкой, в которой по сравнению с идеальной решеткой содержится один лишний атом. Диффузия реализуется небольшими смещениями всего ряда атомов вдоль этого ряда (рис. 16.9, 4). Энергия активации процесса относительно мала. По-видимому, краудионный механизм встречается при отжиге радиационных дефектов, а также при локальных деформациях решетки под действием напряжений.

Обменный и кольцевой механизмы. В ходе такой диффузии (рис. 16.9, 5 и 6) в едином акте обмениваются местами два соседних атома (случай обменной диффузии) или группа, например, из четырех атомов (кольцевой механизм).

Наибольшей энергией активации (в 3—4 раза превышающей Q_v) обладает обменный механизм, связанный со встречным перемещением атомов, вызывающим наибольшую локальную деформацию решетки. Расчет

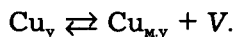
¹ Crowding — по-английски «сжатие».

ты показывают, что активационный барьер при кольцевом механизме меньше, чем при обменном. По-видимому, кольцевой механизм вполне вероятен в менее компактных решетках (ОЦК и алмазной).

Диссоциативная диффузия. В полупроводниках с решеткой алмаза весьма распространена так называемая **диссоциативная диффузия**, механизм которой состоит как бы из нескольких процессов: формирования дефекта Френкеля, независимой миграции образовавшихся вакансий и межузельного атома, рекомбинации последнего с встретившейся вакансией. При этом одновременно часть примеси диффундирует по межузельному, а часть — по вакансионному механизму. Типичным примером является диффузия меди в кремнии, германии и арсениде галлия. Медь, размещаясь в узлах, ведет себя как донор. Но реально наблюдаемая скорость диффузии оказывается значительно больше, чем следовало ожидать, исходя из вакансионного механизма диффузии, и гораздо меньше, чем должна быть при межузельном механизме диффузии.

Франк и Тарнбалл предположили, что элементарному акту диффузии акцепторной меди предшествует диссоциация с образованием межузельной донорной меди $Cu_{м.у}$ и вакансии в кремнии V_{Si} . Затем $Cu_{м.у}$ и вакансии диффундируют раздельно с разной скоростью, причем $Cu_{м.у}$ диффундирует быстрее, но только до встречи с другой вакансией. При рекомбинации атом меди вновь размещается в узле решетки Cu_{Si} . В результате создается видимость аномально быстрой диффузии акцепторной меди, расположенной в узлах решетки, $Cu_{у}$.

Реальная ситуация будет зависеть от того, установилось ли равновесие между медью в разных состояниях и каково соотношение между $Cu_{м.у}$ и $Cu_{у}$ по реакции



Скорость установления равновесия, соответствующего этой реакции, и значение концентраций $Cu_{у}$ и $Cu_{м.у}$ резко зависят от температуры, наличия источников вакансий и др.

Суммарный процесс диффузии примеси в таком случае можно описать как процесс, скорость которого определяется эффективным коэффициентом диффузии $D_{эф}$, зависящим от полной концентрации примеси C , равной сумме концентраций примеси в узлах $C_{у}$ и межузельных $C_{м.у}$, от доли $C_{у}$ и $C_{м.у}$, а также от коэффициентов диффузии примеси по узлам $D_{у}$ и межузельным $D_{м.у}$:

$$D_{эф} = D_{м.у} \frac{C_{м.у}}{C} + D_{у} \frac{C_{у}}{C}. \quad (16.22)$$

В несовершенных кристаллах с большой плотностью дислокаций быстро достигается высокая равновесная концентрация вакансий. Каждый межузельный ион примеси находится в состоянии высокой подвижности лишь небольшую долю времени, соответствующую соотношению $C_{м.у}/C$. Эффективный коэффициент диффузии для этого случая лимитируется диффузией примеси по межузельным и равен

$$D_{эф} = D_{м.у} \frac{C_{м.у}}{C}. \quad (16.23)$$

Отсюда следует, что чем больше $C_{м.у}/C$ (как правило, оно тем больше, чем выше температура), тем ближе будет $D_{эф}$ к $D_{м.у}$.

В совершенных кристаллах с малой плотностью дислокаций присутствие примеси в узлах зависит от притока вакансий, поступающих в кристалл в результате диффузии от поверхности. Концентрация вакансий будет меньше ее равновесного значения для данной температуры и тем меньше, чем ниже температура. При этом $D_{эф}$ лимитируется диссоциативным механизмом, при котором $Cu_{у}$ переходит в $Cu_{м.у}$, оставляя за собой вакансию. Далее $Cu_{м.у}$ и V диффундируют независимо. В этом случае коэффициент диссоциативной диффузии можно выразить как

$$D_{эф} = D_{у} \frac{C_{у}}{C_{ур} + C_{ур}}, \quad (16.24)$$

где $C_{ур}$, $C_{ур}$ — равновесные концентрации вакансий и узельных атомов соответственно; $C_{у}/(C_{ур} + C_{ур})$ — доля относительного времени, в течение которого вакансии не связаны с межузельными атомами.

Поскольку $D_v < D_{м.у}$ и в условиях низких температур

$$\frac{C_v}{C_{vp} + C_{yp}} < \frac{C_{м.у}}{C_{yp}},$$

то в совершенных кристаллах скорость диффузии меньше, чем в несовершенных, и контролируется скоростью диффузии вакансий.

Аналогичные рассуждения применимы и к случаю, когда примесь может находиться одновременно в разных зарядовых состояниях (разной степени ионности), причем каждому зарядовому состоянию, вследствие различий в ионных радиусах и других факторов, соответствуют разные коэффициенты диффузии. Скорость диффузии в этом случае описывается эффективным коэффициентом диффузии и эффективной энергией активации диффузии.

§ 6. Основные параметры диффузии

В соответствии со сказанным выше

$D = \frac{1}{6} f d^2$. Подставляя значение f из (16.2), получим

$$D = \frac{1}{6} Z_k v d^2 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (16.25)$$

Заменяя $v d^2$ на D_0 и принимая $Z_k/6 \approx 1$ (на самом деле это отношение может изменяться для разных решеток от 0,5 до 2), получим основное уравнение диффузии (**уравнение Аррениуса**):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (16.26)$$

связывающее коэффициент диффузии D , энергию активации Q и предэкспоненциальный (частотный) множитель D_0 .

Определение коэффициента диффузии из данных $C(x, \tau)$ описано в § 2, а методы нахождения $C(x, \tau)$ кратко изложены в конце этой главы.

Энергия активации диффузии. Энергию активации оценивают с помощью выражения (16.26) графически или аналитически по экс-

периментальным значениям D для нескольких температур.

Найденное таким образом значение Q всегда характеризует температурную зависимость скорости процесса. При корректном использовании формулы (16.26) Q определяет величину энергетического барьера, который необходимо преодолеть диффундирующему атому для протекания процесса.

Необходимым условием подобной корректности является независимость механизма процесса, т. е. значений D_0 и Q , от температуры в изучаемом интервале температур. Для проверки этого необходимо построить зависимость $\ln D = f(1/T)$ по данным, полученным экспериментально (рис. 16.10). Интервал температур, в котором точки хорошо укладываются на прямую, соответствует указанным условиям. Если точки ложатся на ломаную прямую, то это означает, что по каким-то причинам условия и механизм, а следовательно, и энергия активации процесса диффузии различны в разных температурных интервалах и для каждого из них должно быть найдено свое значение энергии активации. Точки могут ложиться и на кривую линию. Это может быть обусловлено наложением нескольких факторов, влияющих на скорость диффузии, роль и вклад каждого из которых существенно зависят от температуры. Такой случай требует специального анализа, а найденные значения Q представляют собой **эффективные энергии активации** $Q_{эф}$.

Чтобы величина Q имела смысл истинной энергии активации процесса, состояние системы в ходе процесса в исследуемом интервале температур не должно изменяться. Если

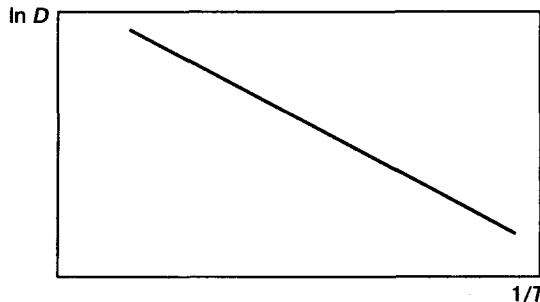


Рис. 16.10. Температурная зависимость коэффициента диффузии, описываемая уравнением Аррениуса

же оно изменяется, например меняется число источников и концентрация вакансий, число центров захвата примеси, зарядовое состояние примеси и др., то Q является лишь эффективной энергией активации и ее истинный физический смысл следует выяснить.

Часто встречается такой случай: при низких температурах в пределах исследуемого интервала температур диффузия примеси тормозится каким-то фактором (в частности, захватом их в комплексы другими точечными дефектами), а при более высоких температурах это торможение снимается или ослабляется (комплексы распадаются). В результате температурная зависимость скорости диффузии, а значит, и эффективная энергия активации окажутся большими, хотя с элементарным актом, определяющим истинную энергию активации, это никак не связано.

Графически значение Q определяется по тангенсу угла наклона прямых на графике $\ln D = f(1/T)$. Аналитическое выражение для определения Q выводится следующим образом: логарифмируя (16.26) для двух температур, соответствующих одной прямой графика, представленного на рис. 16.10, и вычитая из одного уравнения другое, получим

$$\begin{aligned} \ln D_1 &= \ln D_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T_1} \\ \ln D_2 &= \ln D_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T_2} \\ \ln D_1 - \ln D_2 &= \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \end{aligned}$$

откуда

$$Q = R \frac{\ln D_1 - \ln D_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \quad (16.27)$$

Предэкспоненциальный множитель D_0 имеет ту же размерность, что и коэффициент диффузии. Величину D_0 характеризует отрезок, отсекаемый на оси ординат линией зависимости $\ln D = f(1/T)$.

Если исходить из приведенной выше упрощенной зависимости (16.25)

$$D_0 = d^2 \nu$$

(где ν — характеристическая частота тепловых колебаний, равная для большинства металлов и полупроводников $10^{12}—10^{13} \text{ с}^{-1}$; d — межатомные расстояния, равные $\sim 10^{-8} \text{ см}$), то по порядку величины $D_0 = (10^{-8})^2 (10^{12}—10^{13}) = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$.

В ряде случаев эксперимент дает близкие значения D_0 , но очень часто они отличаются от расчетных на несколько порядков.

Так, для самодиффузии золота, никеля, железа и меди D_0 , по экспериментальным данным, составляет $2 \cdot 10^{-2}$, 1,27, 11,80, $2 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно. Большой разброс значений D_0 наблюдается и для гетеродиффузии. Причины этого несоответствия стали предметом многих исследований, однако и сейчас далеко не ясны.

На величину D_0 может повлиять изменение механизма диффузии в том или ином температурном интервале и, следовательно, изменение значения Q . При определенных условиях в элементарном акте диффузии могут участвовать не одиночные атомы, а атомные группы, и процесс примет кооперативный характер. Последнее может также стать причиной высоких значений D_0 . Возможны и другие причины. Диффузия сопровождается изменением не только энергии системы за счет преодоления потенциального барьера, но и ее энтропии. В переходном (активированном) состоянии, когда атом находится на вершине потенциального барьера и решетка менее упорядочена, чем в равновесном, система обладает большей энтропией. В результате выражение для коэффициента диффузии должно принять вид

$$D = \nu d^2 \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right),$$

а для предэкспоненциального множителя

$$D_0 = \nu d^2 \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right), \quad (16.28)$$

где ΔS — конфигурационная энтропия активации, отнесенная к 1 молю диффундирующего вещества.

Особое значение имеет необходимость учета **эффекта корреляции** в элементарных актах диффузии, который при предыдущих рассуждениях о статистической вероятности атомных перескоков игнорировался с целью упрощения. Заключается этот эффект в следующем.

Зависимость $x^2 = 2D\tau$ (см. рис. 16.2) и выражение для предэкспоненциального множителя (16.28) получили, исходя из представлений о случайных блужданиях. Иначе говоря, подразумевалось, что между каждым предыдущим и последующим скачками нет корреляции. Однако в действительности, по крайней мере при вакансионном механизме, это не так.

Пусть при вакансионном механизме диффузии атом в данный момент обменялся местами с вакансией. Тогда в следующий момент при условии, что в ближайшем окружении других вакансий нет, наиболее вероятным будет скачок атома в обратном направлении, т. е. в исходную позицию. Если по соседству окажется еще одна вакансия, то вероятность обратного скачка будет равна 0,5 и т. д. Чем выше концентрация вакансий, тем меньше вероятность обратного скачка.

Но это означает, что атомные скачки являются не совсем случайными, а скоррелированными, и предэкспоненциальный множитель (или коэффициент диффузии) следует умножить на корреляционный множитель или так называемый **фактор корреляции** f' , меньший единицы. Тогда выражение (16.28) для D_0 примет вид:

$$D_0 = vd^2 f' \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right). \quad (16.29)$$

Значение f' зависит от типа решетки (координационного числа) и механизма диффузии. Оно уменьшается с уменьшением координационного числа. При вакансионном механизме само- и гетеродиффузии f' тем ближе к единице, чем больше концентрация вакансий. В случае диффузии вакансий эффект корреляции отсутствует и $f' = 1$, так как по соседству с диффундирующей вакансией всегда имеется атом, с которым она может обменяться местами. Эффекта корреляции нет так-

же при обменном и кольцевом механизме. При межузельном механизме эффектом корреляции можно пренебречь, если концентрация межузельных атомов (число занятых межузлий) очень мала.

Методы определения параметров диффузии. Методы изучения диффузии и определения ее параметров (D , Q , D_0) сводятся к экспериментальному нахождению коэффициента диффузии D для нескольких температур. Затем из зависимости $\ln D = f(1/T)$ определяют значения Q и D_0 .

Экспериментальные методы оценки коэффициента диффузии можно разделить на две группы: прямые и косвенные.

Все **прямые методы** основаны на послойном определении концентрации диффузанта по глубине диффузионного слоя $C(x, \tau)$. По полученным из эксперимента для разных x и τ значениям $C(x, \tau)/C_0$, равным $1 - \operatorname{erf} [x/(2\sqrt{D\tau})]$ (см. данные на с. 325, где приведены соответствующие значения $x/(2\sqrt{D\tau})$), устанавливают коэффициент диффузии D . Зная D , можно вычислить для данного τ значения $C(x, \tau)/C_0$ для интересующей нас глубины.

Практически определение (x, τ) осуществляется следующим образом:

а) последовательным снятием слоев и определением их состава одним из методов — химическим, радиоактивных изотопов, контактной радиографии (методы, связанные с радиоактивными изотопами, единственно пригодные для изучения самодиффузии);

б) последовательным травлением слоев и оценкой содержания диффузанта на поверхности методом спектроскопии Оже-электронов, который наряду с высокой чувствительностью обладает высокой локальностью (до 1 мкм), что очень важно в условиях все возрастающей миниатюризации электронных устройств.

К **косвенным методам**, основанным на анализе изменения свойств в зависимости от состава, относятся следующие:

а) электрофизические — для определения поверхностной электрической проводимости и эффекта Холла (метод Ван-дер-Пау и др.; четырехзондовый, метод сопротивления

растекания, емкостные), а также глубины залегания $p-n$ -перехода;

б) оптические (по спектрам отражения).

§ 7. Влияние структурных несовершенств, состава, природы матрицы и диффузанта на скорость и параметры диффузии

Влияние структурных несовершенств

Проявлением высокой чувствительности вакансионного механизма диффузии к структурным дефектам является существенное влияние на скорость диффузии концентрации вакансий и их возможных источников.

Эта чувствительность находит полезное практическое применение, например, в радиационно-стимулируемой диффузии. Суть ее заключается в том, что локальный участок, в который должна быть введена легирующая примесь, предварительно подвергают ионной бомбардировке. Возникающая при этом локальная повышенная плотность вакансий ускоряет последующую диффузию легирующих примесей. Продуманный подход к выбору бомбардирующих ионов позволяет получить максимально эффективный результат.

Все возрастающее значение в технологии микроэлектроники приобретает вопрос о резком различии скоростей диффузии по объему, границам и поверхностям кристаллов. Это необходимо учитывать при анализе и расчете диффузии в поликристаллических

объектах и в еще большей мере в многослойных и особенно гетероэпитаксиальных композициях, включающих тонкие поликристаллические пленки, отделенные межфазными поверхностями, какими являются современные интегральные схемы. На рис. 16.11 показан характер температурных зависимостей коэффициентов объемной, граничной и поверхностной диффузии.

Граничная диффузия (внутрифазная и межфазная). Диффузия вдоль границ зерен или в узкой приграничной области протекает со скоростью, на несколько порядков большей, чем скорость диффузии по объему, а энергия активации граничной диффузии $Q_{гр}$ составляет 0,3—0,7 от объемной $Q_{об}$. Это означает, что температурная зависимость выражена гораздо слабее у граничной диффузии, чем у объемной. В результате, чем ниже температура диффузии, тем больше превышение скорости граничной диффузии над скоростью объемной.

Высокая скорость граничной диффузии вызвана несовершенством строения границ, нарушениями периодичности в расположении атомов в границах и повышенным содержанием в них вакансий.

Вместе с тем из данных о структуре границ (см. гл. 13) следует, что по степени несовершенства границы существенно различаются. Специальные границы более совершенны, и потому диффузия вдоль них протекает с меньшей скоростью (особенно вдоль когерентных двойниковых границ), чем вдоль случайных.

В поликристаллах одновременно с диффузией вдоль границ ($D_{гр}$) идет диффузия в объем кристалла с поверхности ($D_{об}$), а также отток атомов примеси из границы в объем кристаллической решетки (под влиянием возникшего градиента концентраций).

В результате фронт диффузии в поликристаллах является негладким. Его неровность зависит от соотношения между $D_{гр}$ и $D_{об}$, а оно, в свою очередь, — от размера зерен, структуры границы, температуры диффузии и других факторов. На рис. 16.12 приведены три случая, характеризующие влияние на фронт диффузии разных соотношений между

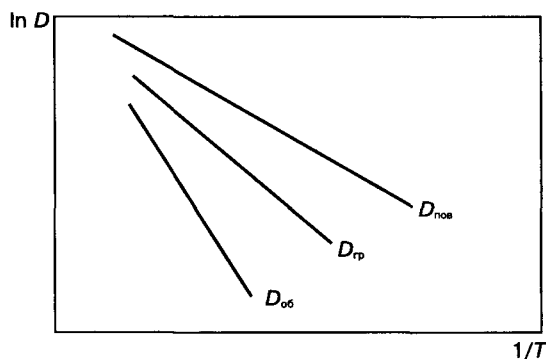


Рис. 16.11. Схема взаимного расположения линий температурной зависимости коэффициентов объемной ($D_{об}$), граничной ($D_{гр}$) и поверхностной ($D_{пов}$) диффузии

$D_{гр}$ и $D_{об}$. Зерна (кристаллиты) разделены границами толщиной δ , условно показанными в виде вертикальных полос, отстоящих друг от друга на расстоянии $2L$, соответствующем размеру зерен. Заштрихованные области на рис. 16.12 — области, в которых спустя какое-то время τ прошла диффузия.

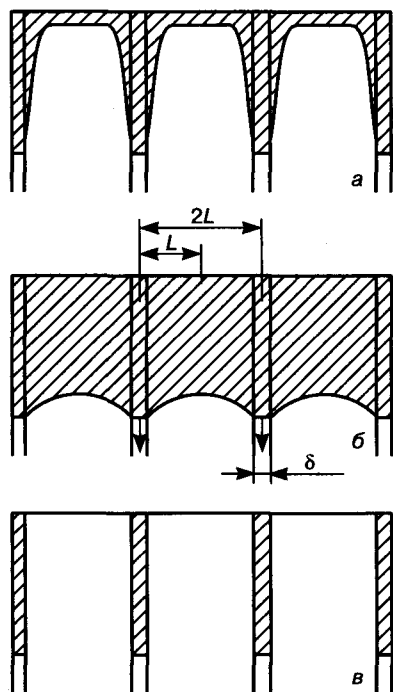


Рис. 16.12. Влияние соотношения между $D_{гр}$ и $D_{об}$ на форму фронта диффузии: а — $D_{гр} > D_{об}$; б — $D_{гр} \sim D_{об}$; в — $D_{гр} \gg D_{об}$ (объемная диффузия отсутствует)

Насколько существенно влияет на отношение $D_{гр}/D_{об}$ температура диффузии, видно из следующего примера. В случае самодиффузии серебра при 480°C отношение $D_{гр}/D_{об} = 10^6$, а при 950°C $D_{гр}/D_{об}$ составляет только 10^3 , т. е. в 1000 раз меньше.

Аналогично границам зерен на скорость диффузии влияют и дислокационные скопления: часто возникающая неровность фронта p — n -перехода и случаи пробоя объясняются ускоренной диффузией легирующих примесей вдоль дислокационных скоплений и накоплением этих примесей до концентраций, резко уменьшающих электросопротивление.

Из приведенных примеров следует, что литературные данные об экспериментально

установленных коэффициентах диффузии в поликристаллических телах представляют собой, как правило, усредненные результаты для граничной и объемной диффузии.

Особое значение вопросы диффузии по границам зерен приобрели в связи с применением в современной электронике тонких и сверхтонких пленок, толщина которых меньше размера зерен. Граница одного зерна в таком случае представляет собой как бы канал, пронизывающий всю толщину пленки.

Установлено, что диффузия в таких пленках наблюдается при температурах ($0,3T_{пл} < T < 0,7T_{пл}$), т. е. значительно ниже температур не только объемной диффузии, но даже граничной диффузии в массивных материалах.

Ускоренная диффузия тем эффективнее, чем меньше размер зерна, и не наблюдается в переменных полях, а также в постоянных полях с относительно небольшими плотностями тока ($< 10\text{ кА/см}^2$). В тонкопленочных же слоях современных интегральных схем с высокой плотностью интеграции плотности тока достигают значений 10^5 — 10^7 А/см^2 . (Допустимость этого связана с тем, что в тонких пленках джоулево тепло невелико вследствие малого поперечного сечения тонкопленочных проводников и очень эффективного охлаждения со стороны подложек, в частности кремниевых, отличающихся высокой теплопроводностью).

В ряде случаев следует учитывать еще один фактор: в тонких пленках в условиях высоких плотностей тока диффузия по границам зерен носит преимущественно характер электродиффузии. По оценкам ряда авторов, электродиффузия по границам зерен в тонкопленочных алюминиевых проводниках является одной из частых причин отказов в планарных полупроводниковых схемах. Она вызывает изменение состава пленок в приграничных объемах, может привести к образованию пустот (субмикротрещин) на месте бывших границ зерен, что влечет за собой разрывы в проводящих линиях, замыкание p — n -переходов (рис. 16.13) и т. д.

Современные представления о механизме электродиффузии сводятся к следующему. Перенос вещества при электродиффузии

обусловлен взаимодействием атомов (ионов) проводника с постоянным током, протекающим в нем. Движущей силой при электродиффузии является сумма двух противоположных по знаку воздействий: с одной стороны, электростатического взаимодействия между электрическим полем E и ионными остовами диффундирующих атомов, а с другой — сил трения между этими ионами и потоком заряженных носителей (так называемым «**электронным ветром**»).

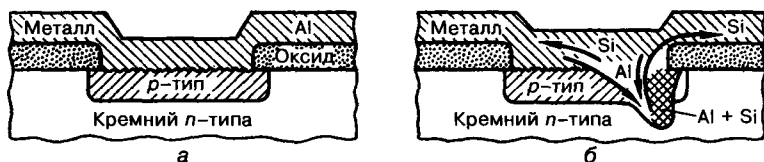


Рис. 16.13. Изменение состава поликристаллических алюминиевых слоев при металлизации в результате электродиффузии алюминия и кремния по границам зерен, вызывающей замыкание p - n -перехода:
а — исходная структура; б — электродиффузия

Поток вещества $M_{\text{гп}}$ при такой ускоренной граничной диффузии без учета влияния различной структуры большеугловых границ может быть записан так:

$$M_{\text{гп}} = N_{\text{гп}} \frac{\delta D_{\text{гп}}}{d kT} z_{\text{гп}}^* eE, \quad (16.30)$$

где $N_{\text{гп}}$ — плотность атомов в границе; δ — эффективная толщина границ зерен, равная примерно 0,5—1,0 нм; d — средний размер зерна; $D_{\text{гп}}$ — коэффициент граничной диффузии; $z_{\text{гп}}^*$ — эффективный суммарный заряд, представляющий собой разность двух членов: первого, учитывающего роль электростатического поля, и второго (со знаком минус), учитывающего роль электронного ветра.

Оценка вклада обоих этих факторов для золота и других металлов с высокой электропроводностью показала, что влияние электронного ветра примерно в 7—8 раз больше влияния электростатического поля. Вопросы, связанные с механизмом электродиффузии вообще и по границам пленок в частности, требуют дальнейшего глубокого изучения с учетом возрастающей тенденции к увеличению степени интеграции и уменьшению толщины пленок.

Важным для микроэлектроники является также изучение граничной межфазной диффузии. Помимо возможности диффузии по нормали к границе, вызванной градиентом концентраций, особое значение приобретает диффузия вдоль межфазной границы. Как правило, необходимо, чтобы диффузия вдоль таких границ была затруднена и в идеале исключена. Так, диффузионное легирование, осуществляемое через окно в изолирующих (диэлектрических) слоях, должно идти только в нормальном к границе направлении. Вдоль поверхности раздела полупроводник—диэлектрик примесь не должна диффундировать.

В структурном отношении для случая диффузии по межфазным границам следует различать **когерентные** и **некогерентные** (несопряженные) **границы**, поведение которых аналогично специальным и случайным внутрифазовым границам.

Помимо этого на диффузию примесей вдоль межфазных границ должен влиять ряд факторов, которые еще недостаточно изучены. К ним относятся возникновение новых фаз в тонких областях на границе двух фаз (фазы эти образуются по механизму реакционной диффузии, о которой см. ниже), воздействие упругих напряжений, вызванных несогласованностью решеток соседних фаз, разностью их КТР, а в случае возникновения прослоек новых фаз и напряжениями, обусловленными разностью удельных объемов новой и исходной фаз и др.

Поверхностная диффузия. Диффузия этого вида протекает вдоль поверхности твердого тела, граничащего с внешней газовой или жидкой средой. Поверхностная диффузия приобретает все большее значение в связи с расширением методов получения эпитаксиальных слоев и поликристаллических пленок из газовой фазы, легирования полупроводников с помощью ионных пучков и др.

Энергия активации этого процесса значительно меньше граничной и тем более объемной. Это легко понять, если учесть, что поверхностные атомы соединены межатомными связями с меньшим числом соседей, чем ато-

мы в объеме. Кроме того, диффузия по поверхности не требует затраты энергии на упругие смещения соседних атомов. Соответственно $Q_{\text{пов}} < Q_{\text{гр}}$.

Важной особенностью поверхностей кристаллов является то, что на них практически всегда имеются различные шероховатости, а также химические дефекты в виде адсорбированных атомов, островков оксидов и др. Степень шероховатости анизотропна. В первом приближении она тем больше, чем меньше ретикулярная плотность атомов на поверхности кристалла. Шероховатости играют роль центров захвата (стока) диффундирующих примесей, замедляя их диффузию.

Энергия активации элементарного акта поверхностной диффузии $Q_{\text{пов}}$ равна сумме энергий активации образования адсорбированного атома Q_a и его элементарного смещения $Q_{\text{см}}$.

Влияние химического и фазового составов на параметры диффузии

Влияние химического и фазового составов на параметры диффузии зависит от большого числа факторов.

Изменение состава влияет на различные факторы: термодинамические (характер химической связи, тип решетки), кинетические (тип и концентрация структурных дефектов, локальные искажения в атомном расположении и (или) электронной плотности), а также факторы корреляции. Чаще всего, хотя и в разной степени, изменяются факторы всех трех групп. Поэтому в каждом отдельном случае важно установить, на какой из этих факторов состав влияет наиболее существенно и какие это дает результаты.

Самодиффузия. Обращает на себя внимание резкое различие корреляционных соотношений между энергией активации самодиффузии $Q_{\text{сд}}$ и температурой плавления $T_{\text{пл}}$ для металлов и полупроводников. Так, отношение $Q_{\text{сд}}/T_{\text{пл}}$ для металлов колеблется в пределах 10—15 Дж/(моль · К), для элементарных полупроводников — 15—20 Дж/(моль · К), а для полупроводниковых соединений — 80—120 Дж/(моль · К) и даже больше. Следова-

тельно, в металлах самодиффузия по вакансиям протекает легче, чем в полупроводниковых материалах.

В металлах это различие, вероятнее всего, зависит от ненаправленного характера связей, в полупроводниках — от жестко направленного характера ковалентных связей, а в соединениях — дополнительно от вклада ионной составляющей связи и вызванной этим диффузией каждого из компонентов соединения (или близкого по природе атома примеси) по своим подрешеткам.

О наличии определенных корреляций с плавлением говорит и то, что при температуре плавления коэффициент диффузии для веществ с одинаковым типом решетки имеет примерно одинаковые значения. Так, для веществ с ОЦК, ГЦК и алмазной решетками значения D составляют 10^{-7} , 10^{-8} и 10^{-10} см²/с соответственно. Как уже отмечалось ранее, для металлов практически единственный, а для полупроводников основной механизм самодиффузии — вакансионный. Поэтому правдоподобным является представление о том, что корреляция между $Q_{\text{сд}}$ и $T_{\text{пл}}$ объясняется тем, что плавление происходит по достижении определенной для решетки данного типа концентрации вакансий. Для решеток с характером связи разного типа эта концентрация различна.

На параметрах самодиффузии сказывается легирование. При относительно высоких концентрациях легирующих добавок их влияние на скорость самодиффузии определяется влиянием на прочность межатомных связей. Если они усиливают связи (повышают температуру плавления), то самодиффузия замедляется, если ослабляют связи, то ускоряется. Влияние малых количеств примесей, вероятнее всего, связано с ролью кинетического фактора. На подвижности атомов растворителя в таком случае сказываются искажения, создаваемые атомами примеси в атомной структуре растворителя или в его электронной плотности (при заметном различии в характере распределения электронов в решетке).

Чаще всего малые примеси в металлах, особенно примеси внедрения (углерод в железе), несколько ускоряют самодиффузию.

Однозначного толкования этот эффект еще не имеет. Распространено представление о том, что примеси внедрения образуют подвижные комплексы с вакансиями. С этой избыточной концентрацией подвижных вакансий и связано, видимо, ускорение самодиффузии атомов растворителя. Примеси замещения несколько ускоряют самодиффузию за счет того, что вследствие разности атомных радиусов примеси и матрицы в окрестности примесного атома в решетке матрицы возникают упругие искажения, которые уменьшают энергию активации миграции вакансий и соответственно самодиффузию.

В полупроводниках важную роль играет то, как примесь влияет на концентрацию вакансий. Введение примесей, повышающих концентрацию вакансий, ускоряет самодиффузию. Примеси, уменьшающие концентрацию вакансий, действуют в обратном направлении. Однако при более строгом рассмотрении влияния малых примесей на самодиффузию и тем более на гетеродиффузию нужно еще учитывать эффект корреляции, рассмотренный выше.

Гетеродиффузия. В отличие от самодиффузии этот вид диффузии реализуется разными механизмами в зависимости от типа твердого раствора и соотношения атомных радиусов примеси и растворителя, а также от характера химической связи.

Рассмотрим гетеродиффузию в растворах малой концентрации.

Металлы. Примеси внедрения в металлах диффундируют со скоростью, на 3—5 порядков превышающей скорость самодиффузии. Энергия активации диффузии по междоузлиям составляет примерно 1/3 энергии активации самодиффузии.

В металлах к таким быстро диффундирующим примесям относятся водород, азот, углерод и бор (их ковалентные радиусы равны 0,028, 0,070, 0,077, 0,083 нм соответственно). С увеличением размера атома энергия активации диффузии, как правило, растет (табл. 16.2).

Менее однозначным является вопрос о скорости гетеродиффузии примесей замещения. Влияние на эту скорость может проявляться в виде изменения как энергии актива-

ции процесса (энергии образования и миграции вакансий), так и фактора корреляции.

Чем больше разность атомных радиусов растворителя и примеси ($\Delta R/R_{cp}$), тем выше упругие деформации и, как правило, меньше высота потенциального барьера и энергия активации гетеродиффузии.

Элементарные полупроводники. Гетеродиффузия в них имеет ряд отличительных особенностей по сравнению с гетеродиффузией в металлах. Эти особенности объясняются несколькими причинами, главной из которых является электрически активное поведение примесей.

Поскольку диффузия одной примеси чаще всего происходит в присутствии другой (или нескольких примесей и электрически активных вакансий), то они различным образом взаимодействуют между собой (изменение концентрации электрически активных точечных дефектов, комплексообразование, создание внутренних электрических полей и др.), что должно повлиять на энергию активации процесса и фактор корреляции. Существенно меньшая компактность решеток полупроводников по сравнению с решетками металлов делает более вероятной межузельную диффузию в полупроводниках. Рассмотрим подробнее эти особенности.

а) *Примеси в полупроводниках можно разделить на медленно и быстро диффундирующие, скорость диффузии которых отличается по величине на 4—6 порядков.*

К медленно диффундирующим примесям в кремнии и германии относятся, прежде всего, элементы IIIВ (бор, алюминий, галлий,

Таблица 16.2. Параметры межузельной диффузии примесей внедрения в металлах и полупроводниках

Растворитель	Диффундирующий элемент	Q, эВ	D_0 , см ² /с	T, °C
γ-Fe	H	0,45	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1000
	N	0,70	$1,2 \cdot 10^{-3}$	1000
	C	1,25	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1000
Si	Au	1,11	$1,1 \cdot 10^{-3}$	800—1200
	Cu	1,00	$4,0 \cdot 10^{-2}$	800—1100
GaAs	Li	1,00	0,53	250—500
	Au	1,10	10^{-3}	590—1055
InSb	Cu	0,37	$3,5 \cdot 10^{-5}$	230—490

индий) и VB подгрупп (фосфор, мышьяк, сурьма) Периодической таблицы Д. И. Менделеева. Они диффундируют преимущественно по вакансионному механизму. Их коэффициенты диффузии примерно на два порядка выше коэффициентов самодиффузии кремния и германия и в рабочих интервалах температур находятся в пределах 10^{-10} — 10^{-14} см²/с. Энергия активации диффузии этих примесей составляет 3,4—4,0 эВ. Роль размерного фактора явно не просматривается.

К примесям, быстро диффундирующим в полупроводниках, относится значительно большее количество элементов, чем в металлах. Это, прежде всего, элементы I группы (литий, медь, золото) и VIIIA подгруппы (Fe, Co, Ni), а также другие переходные металлы (титан, хром ...). Они диффундируют преимущественно по междоузлиям, коэффициенты диффузии лежат в пределах 10^{-4} — 10^{-8} см²/с, а энергия активации — в пределах 0,35—1,0 эВ (табл. 16.3).

Таблица 16.3. Коэффициенты D и энергии активации Q диффузии некоторых примесей в кремнии и германии

Элементы	T, °C	D, см ² /с					Q, эВ	
		Ag(I)	Zn(II)	Ga(III)	As(V)	Fe(VIII)	Ga(III)	As(V)
Si	1300	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-5}$	3,9	4,2
Ge	800	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	3,1	2,5

Весьма четкой является связь между скоростью диффузии и растворимостью примеси. Быстро и медленно диффундирующие примеси в кремнии и германии отличаются и своей предельной растворимостью в этих полупроводниках. К медленно диффундирующим относятся примеси, относительно хорошо растворимые. Их предельная растворимость составляет 10^{19} — 10^{21} ат./см³, тогда как все быстро диффундирующие примеси — это те, растворимость которых очень мала (в пределах 10^{14} — 10^{16} ат./см³). По-видимому, это связано с тем, что чем больше отличие в характере химической связи (в электроотрицательности), тем меньше растворимость.

б) *Электрически активное поведение примеси* (диффузанта) может вызывать изменение концентрации избыточных вакансий (см. гл. 13).

Отсюда следует, что если вакансии в кремнии ведут себя как акцепторы, то любая примесь, диффундирующая по вакансиям, будет обладать в материале n -типа большим коэффициентом диффузии, чем в материале p -типа.

Другим фактором, требующим объяснения, является то, что относительные скорости диффузии доноров (V группа) и акцепторов (III группа) в германии и кремнии различны. Как следует из табл. 16.3, в кремнии $D_{III} > D_V$ и $Q_{III} < Q_V$, а в германии наоборот.

Поскольку разность атомных радиусов элементов III и IV групп больше, чем ΔR элементов V и IV, то более быстрая диффузия акцепторов в кремнии хорошо объясняется разницей $\Delta R/R_{cp}$, так же, как и в случае металлов. Однако ускоренная диффузия доноров в германии требует другого объяснения. Видимо, причина в том, что в кремнии акцепторный уровень вакансий в запрещенной зоне лежит значительно выше, чем в германии: 0,16 эВ

от дна зоны проводимости в Si и 0,26 эВ над потолком валентной зоны в Ge. Поэтому зарядовое состояние вакансий в Si и Ge различно. Можно предполагать, что доля ионизованных вакансий в p -германии при 800 °C

выше, чем в кремнии при 1300 °C. В результате действия кулоновских сил области вокруг донорных примесей в германии обогащены вакансиями в большей мере, чем в кремнии.

в) *Влияние комплексообразования на диффузию* (рис. 16.14). При одновременной диффузии двух примесей или диффузии одной примеси в полупроводник, содержащий другую примесь или собственные точечные дефекты, между ними могут возникать комплексы (ассоциаты) под влиянием сил кулоновского или упругого взаимодействия.

Реакция в этом случае описывается как $A + B \rightleftharpoons Q$. При сильном комплексообразовании реакция смещена вправо.

Система уравнений, описывающая в этом случае диффузию компонентов A, B и комплекса Q, имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial H_A}{\partial \tau} &= D_A \frac{\partial^2 H_A}{\partial x^2} - K_1 H_A H_B + K_2 H_Q; \\ \frac{\partial H_B}{\partial \tau} &= D_B \frac{\partial^2 H_B}{\partial x^2} - K_1 H_A H_B + K_2 H_Q; \quad (16.31) \\ \frac{\partial H_Q}{\partial \tau} &= D_Q \frac{\partial^2 H_Q}{\partial x^2} + K_1 H_A H_B - K_2 H_Q,\end{aligned}$$

где H_A , H_B , H_Q — концентрации свободных компонентов A , B и комплексов Q соответственно; K_1 и K_2 — константы скорости реакции образования и распада комплексов; τ — время диффузии.

Суммарную концентрацию элементов A и B в свободном состоянии и в комплексе обозначают N_A и N_B соответственно.

Приведенная система уравнений не имеет аналитического решения. Поэтому зависимости $H_A(x, \tau)$, $H_B(x, \tau)$ и $H_Q(x, \tau)$ получают численным методом на ЭВМ.

Решения имеют различный вид для трех случаев: 1) сильного и слабого комплексообразования; 2) одновременной диффузии A и B ; 3) наиболее часто встречающегося на практике случая диффузии одного компонента (A) в образец, предварительно легированный другим компонентом (B)¹.

Рассмотрим лишь случай диффузии компонента A в полубесконечный образец длиной x , однородно легированный компонентом B в условиях сильного комплексообразования. Схема потоков компонентов и комплексов представлена на рис. 16.14, а.

Комплексы Q и свободный компонент B диффундируют в направлениях, показанных на рис. 16.4, а: Q — от границы образца, а компонент B — к этой границе.

В этом случае N_A будет таким, как показано на рис. 16.14, б, а в распределении N_B возникнет экстремум с координатой x_m . Его знак будет зависеть от соотношения скорости диффузии d компонента B и комплекса Q (рис. 16.14, в и д).

Если скорость диффузии свободного компонента B будет больше скорости диффузии комплексов Q ($d_B > d_Q$), то на кривой N_B возникает минимум (см. рис. 16.14, в). Образование комплекса на границе связывает часть свободного компонента B , что приводит к градиенту в его распределении и его потоку к поверхности образца, где он целиком связывается в комплексы с поступающим извне компонентом A . Концентрация H_B на поверхности уменьшится (рис. 16.14, з), а N_B возрастет (см. рис. 16.14, в).

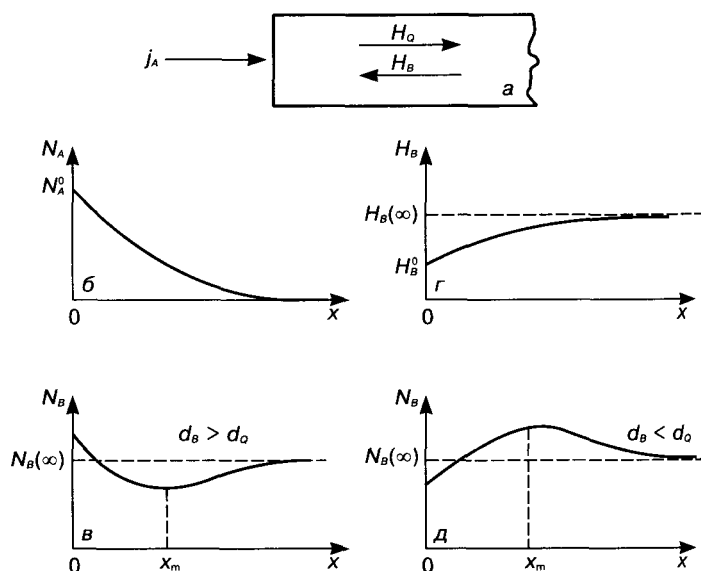


Рис. 16.14. Схема потоков (а) и распределение компонентов (б—д) при последовательной диффузии в приближении сильного комплексообразования

Если же скорость диффузии свободного компонента B будет меньше скорости диффузии комплекса Q , то вблизи координаты x_m градиент концентрации H_B вызовет диффузию свободного компонента B из глубины образца и максимум на кривой N_B (рис. 16.14, д).

г) Влияние на диффузию внутренних электрических полей. Особенностью полупроводников является то, что в них могут возникать внутренние электрические поля, которые существенно влияют на диффузионный профиль мигрирующей примеси.

¹ Подробно этот вопрос изложен в книге: Булярский С. В., Фистуль В. И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. — М.: Наука, 1997. — 352 с.

Простейший и самый распространенный, но пока мало учитываемый случай наблюдается в рядовой ситуации диффузии ионизирующей примеси. При этом одновременно образуются ионизованные примесные частицы и связанные с их ионизацией носители заряда. Диффузионная подвижность последних под влиянием градиента концентраций значительно выше. Это обстоятельство, а также противоположные знаки электрических зарядов ионов и носителей заряда становятся причиной появления объемного заряда и внутреннего электрического поля.

По достижении определенной величины поле начинает препятствовать дальнейшему увеличению объемного заряда. Оно ускоряет перемещение ионов примеси и замедляет перемещение носителей тока.

Если в полупроводник одновременно диффундируют две примеси разного знака, то величина и характер поля, а также его влияние на распределение диффузанта, будут зависеть от того, одинаково или противоположно направлены градиенты концентрации обеих примесей.

Результаты рассмотрения этой задачи изложены Зарембом.

Для случая, когда градиенты направлены одинаково, первый закон диффузии для потоков однократно заряженных доноров I_d и акцепторов I_a , а также электронов I_n и дырок I_p можно записать как

$$\begin{aligned} I_d &= -D_d \left(\frac{\partial C_d}{\partial x} + \frac{eE}{kT} C_d \right); \\ I_a &= -D_a \left(\frac{\partial C_a}{\partial x} - \frac{eE}{kT} C_a \right); \\ I_n &= -D_n \left(\frac{\partial n}{\partial x} - \frac{eE}{kT} n \right); \\ I_p &= -D_p \left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{eE}{kT} p \right), \end{aligned} \quad (16.32)$$

где D_a , D_d , D_n , D_p и C_a , C_d , n , p — соответственно коэффициенты диффузии и концентрации акцепторов, доноров, электронов и дырок; E — усредненное значение напряженности электрического поля, созданного гра-

диентами концентрации акцепторов и доноров. С учетом требований электронейтральности ($I_d + I_p = I_a + I_n$) для рассматриваемого случая значение E выражается так:

$$E \equiv \frac{kT}{2n_i e} \left(\frac{\partial C_d}{\partial x} - \frac{\partial C_a}{\partial x} \right). \quad (16.33)$$

Здесь n_i — концентрация собственных носителей.

Отсюда вытекает важное следствие: с увеличением концентрации n_i (повышением температуры) напряженность поля E убывает.

Если градиенты концентраций доноров и акцепторов противоположно направлены, то в выражениях (16.32) и (16.33) знак минус должен быть заменен плюсом. В этом случае суммарное поле ускоряет перемещение ионов и замедляет движение электронов и дырок.

Подставляя (16.33) в (16.32), получим

$$I_d = -D_{эф} \frac{\partial C_d}{\partial x}, \quad (16.34)$$

где $D_{эф}$ — эффективный коэффициент диффузии доноров, связанный с истинным коэффициентом D_d зависимостью

$$D_{эф} = D_d \left[1 + \frac{C_d}{2n_i} - \frac{C_a}{2n_i} \left(\frac{\partial C_a}{\partial x} / \frac{\partial C_d}{\partial x} \right) \right]. \quad (16.35)$$

Особенности диффузии в полупроводниковых и диэлектрических соединениях. Диффузия в соединениях протекает с заметно меньшей скоростью, чем в элементарных веществах, и имеет ряд важных особенностей, основные из которых приведены ниже.

1. Самодиффузия и гетеродиффузия примесей замещения протекают в соединениях по своим подрешеткам. Это правило выражено тем строже, чем больше доля ионной связи в соединении.

Это означает, что элементарный акт диффузии заключается в перескоке иона не в ближайшую, а во вторую координационную сферу (рис. 16.15), на которой находятся атомы той же подрешетки. При этом диффундирующий ион должен преодолеть силы кулоновского притяжения со стороны ионов другого знака, расположенных на ближайшей координационной сфере. Вследствие этого

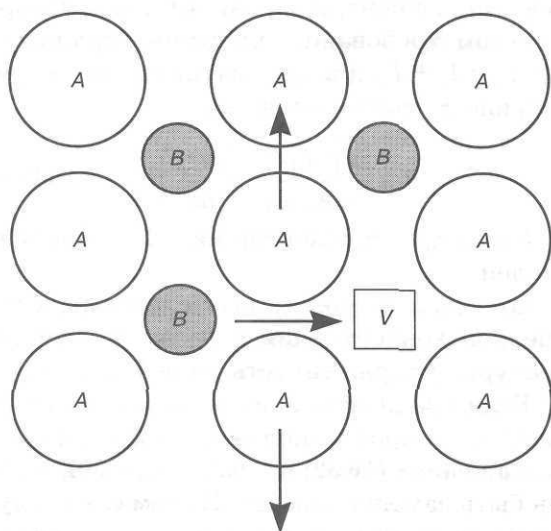


Рис. 16.15. Вакансионный механизм диффузии в полупроводниковых соединениях. Атом перемещается в вакансию во второй координационной сфере своей подрешетки

энергия активации диффузии по вакансионному механизму в соединениях значительно больше энергии активации диффузии в элементарных веществах.

Энергия активации диффузии примесей внедрения (по междоузлиям), как и в элементарных полупроводниках, существенно меньше, а скорость диффузии больше, чем для диффузии по вакансиям.

Значения энергии активации самодиффузии и гетеродиффузии для ряда соединений $A^{III}B^V$ приведены ниже:

Соединение	AlSb				GaSb			InP			GaAs		
Диффундирующий элемент	Al	Sb	Zn	Cu	Ga	Sb	Au	In	P	Cu	Ga	As	Au
Q, эВ	1,8	1,5	1,93	0,36	3,15	3,45	1,13	3,85	5,65	0,69	5,6	10,2	1,1

2. Энергия активации диффузии, как правило, растет по мере усиления ковалентной и ионной составляющих связей и уменьшения металлической, как это следует из данных, приведенных выше (кроме GaSb, причина исключения неясна), и резко уменьшается при диффузии по междоузлиям (см. данные для Cu и Au).

3. В случае отклонения от стехиометрии диффузия ускоряется в той подрешетке, которая содержит больше стехиометрических

вакансий. Эта закономерность чрезвычайно важна для понимания ряда процессов, в частности окисления и его отличительных особенностей у металлов и полупроводников. Рассмотрим это на примере окисления железа с образованием FeO и кремния с образованием SiO₂ (рис. 16.16).

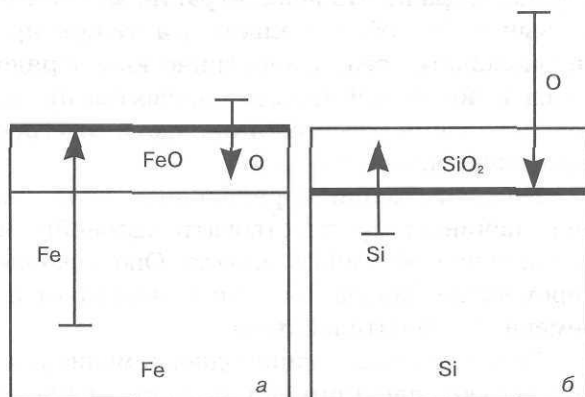


Рис. 16.16. Схема образования и роста толщины оксидов железа (а) и кремния (б). Стрелки — направление диффузии соответствующих элементов через слой оксида. Длина стрелки характеризует относительную скорость диффузии

Оба эти соединения представляют собой практически односторонние фазы, сдвинутые относительно стехиометрического состава с образованием раствора вычитания, но по-разному. В случае оксида железа — это фаза с избытком кислорода и вакансиями в подрешетке железа (более точна формула $Fe_{1-x}O$); в случае диоксида кремния — это фаза с избытком кремния и вакансиями в подрешетке кислорода (более точна формула SiO_{2-x}).

Как следствие этого рост оксидной пленки в железе осуществляется за счет преимущественной диффузии железа по своей подрешетке в оксидном слое. Окисление (утолщение слоя оксида) идет со стороны оксид железа—железо.

В кремнии, наоборот, оксидная пленка растет за счет преимущественной диффузии кислорода по своей подрешетке, окисление происходит со стороны диоксид кремния—окисляющая среда. Содержание кремния в ок-

сидном слое оказывается переменным и возрастает по мере приближения к кремнию. От этой особенности окисления кремния зависят многие характеристики оксидного слоя и слоя кремния, примыкающего к оксиду (см. гл. 22).

§ 8. Явления, сопровождающие диффузию

Диффузия сопровождается рядом явлений, в одних случаях нежелательных, в других — полезных, создающих дополнительные возможности для управления составом, структурой и свойствами материалов. Наибольший интерес представляют явления, связанные с образованием дефектов и фазовыми превращениями.

Дефектообразование при диффузии

Образование и удаление вакансий и их скоплений. Если в сплаве, состоящем из компонентов A и B , диффузия идет по обменному механизму, то атомы обоих компонентов одновременно обмениваются местами (*встречная диффузия*) и их коэффициенты диффузии D_A и D_B будут равны ($D_A = D_B$).

Если же диффузия идет по межузельному или вакансионному механизму, то практически всегда $D_A \neq D_B$. В случае межузельной диффузии результат сводится к изменению градиента концентрации обоих компонентов. При вакансионном механизме должен появиться результирующий поток вещества в направлении диффузии компонента, диффундирующего с большей скоростью, и противоположно направленный поток вакансий. Это приведет к повышению концентрации вакансий в области, которая обеднена быстрее диффундирующим компонентом.

Эффективный коэффициент гетеродиффузии, например, компонента A в этом случае аналогично выражению (16.35) зависит как от парциальных коэффициентов диффузии D_A и D_B , так и от соотношения концентраций C_A и C_B в сплаве. Чем больше разница в коэффициентах D_A и D_B и время диффузии, тем больше образуется вакансий. При высокой их концентрации за счет конденсации вакансий мо-

гут даже образоваться вакансионные скопления (дефекты упаковки типа вычитания, микропоры и даже поры).

Прямым подтверждением действия вакансионного механизма и образования повышенной концентрации вакансий в тех объемах, из которых диффузия идет быстрее, является эффект, обнаруженный Киркендалом в 1946 г. и вошедший в литературу под его именем.

Опыт Киркендала заключался в следующем. На латунный брусок (70 % Cu + 30 % Zn) поместили тонкие молибденовые проволочки («метки») с точно замеренным расстоянием h между ними. На метки электролитически нанесли слой меди — медную оболочку (рис. 16.17). После длительных высокотемпературных отжигов и замеров оказалось, что значение h уменьшилось, причем пропорционально продолжительности отжига ($\approx \sqrt{\tau}$), что указывало на диффузионный характер перемещения.

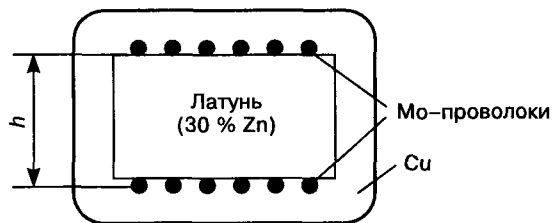


Рис. 16.17. Схема опыта Киркендала

Установленное явление было объяснено с помощью представлений о разной величине парциальных коэффициентов диффузии. Под влиянием градиента концентраций цинк диффундировал из латунного бруска в медную оболочку, а медь — из оболочки в латунный брусок. Диффузия цинка в медь представляет собой типичный случай гетеродиффузии. Диффузия меди в латунь ближе к самодиффузии.

Поскольку гетеродиффузия протекает быстрее, чем самодиффузия (по расчетам $D_{Zn}/D_{Cu} = 2,3$), то в медную оболочку пришло значительно большее количество атомов цинка, чем ушло из нее атомов меди в обратном направлении. Пришедшие из латуни избыточные атомы цинка могут занять в решетке меди только свободные термодинамически равновесные вакансии, и их количество уменьшит-

ся, а количество вакансий в латуни возрастет. В результате фактическая концентрация вакансий в меди окажется значительно меньше равновесной, а в латунном бруске — наоборот.

Под влиянием стремления к установлению равновесной концентрации вакансий атомы меди станут из объема уходить на поверхность, создавая новый слой, тогда как в латунном бруске, содержащем избыток вакансий, атомы с поверхностных слоев будут проникать в глубь бруска. Эти два процесса и вызывают смещение молибденовых меток.

Возможно и наложение второго фактора. Атомы в медной оболочке, в которой концентрация вакансий много меньше термодинамически равновесной концентрации, будут испытывать напряжения сжатия, а в латунном бруске, в котором возник избыток вакансий, — растяжения. Под влиянием этого начнется пластическое диффузионное течение меди в сторону латунного бруска, т. е. на диффузию под влиянием градиента концентраций наложится вынужденная диффузия под влиянием упругих напряжений. Этот процесс также вызовет смещение меток.

Эффект образования избыточной концентрации вакансий вследствие разных скоростей встречной диффузии был затем обнаружен на ряде других сплавов с ГЦК решеткой. Для металлов с менее компактными ОЦК решетками результаты оказались не столь однозначными. По-видимому, в ОЦК решетках вакансионный механизм диффузии не является единственным.

В качестве интересного примера, подкрепляющего сказанное выше, можно привести следующий. На рис. 16.18 показан контакт, состоящий из слоев Cu—Ag—Cu после

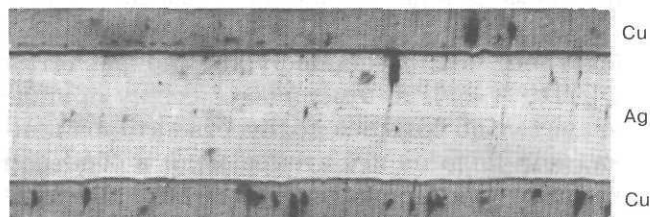


Рис. 16.18. Образование пор в меди слоистой композиции Cu—Ag—Cu в результате отжига при 350 °C в течение 4000 ч, подтверждающее эффект Киркендала

нескольких тысяч часов работы при высоких температурах. Видно, что в результате встречной диффузии в более тугоплавкой меди возникли крупные поры (дающие на фотографии темный контраст) как результат коагуляции вакансий. Общая закономерность такова: при стыке двух материалов с резко различной прочностью связей (температурой плавления) и встречной их диффузии вакансии возникают в материале с большей прочностью связей (в первом приближении в более тугоплавком материале), в котором самодиффузия и, как правило, гетеродиффузия идут с меньшей скоростью.

Эффект увеличения или уменьшения концентрации вакансий и пор под влиянием разных скоростей встречной диффузии может быть очень интересно использован в практике керамической технологии порошковой металлургии. Он должен встречаться при длительных нагревах многослойных композиций вблизи их межфазных границ; при твердофазном синтезе и др.

Диффузия, сопровождаемая фазовыми превращениями (реактивная диффузия)

Образование новых фаз в процессе диффузии (так называемая **реактивная диффузия**) наблюдается тогда, когда атомы матрицы и диффузанта ограниченно растворимы друг в друге или могут образовать между собой соединения, т. е. во всех случаях, кроме неограниченной растворимости компонентов друг в друге. Для полупроводниковой электроники возникновение новых фаз в процессе диффузии представляет особый интерес, поскольку с таким механизмом связано формирование диэлектрических пленок оксидов и нитридов полупроводников (например, пленок SiO_2 на поверхности кремния), прослойки интерметаллидов и силицидов при взаимодействии слоев металлизации между собой и с прилегающими слоями полупроводников и диэлектриков в интегральных схемах, при ионной имплантации и последующих нагревах.

Проанализируем возможные ситуации на примере двухкомпонентных систем А—В при двух случаях диффузии компонента В в А

(рис. 16.19). Распределение компонентов A и B по глубине диффузионного слоя примет разный вид для этих двух систем. Последовательность фазовых областей в диффузионном слое не будет полностью повторять диаграммы. В процессе изотермической диффузии в них будут отсутствовать двухфазные слои, соответствующие двухфазным областям на диаграммах. Диффузионный слой состоит только из последовательного ряда однофазных слоев, имеющих на диаграмме систем $A-B$ (см. рис. 16.19, а, в). Так, при диффузии B в A , если они образуют простую диаграмму с эвтектикой (см. рис. 16.19, а), в начале диффузии образуется твердый раствор на основе компонента A (α -фаза) — растворитель. Толщина слоя α -фазы и концентрация в ней компонента B возрастают, но только до тех пор, пока в слое со стороны, куда идет диффузия B , эта концентрация не станет равной пре-

дельной для температуры проведения диффузии (см. $C_{\alpha B_{\max}}$ на рис. 16.19, а).

Дальнейшая диффузия приведет к появлению слоя β -фазы, химический состав которого резко отличается от состава слоя α -фазы. Сначала β -фаза будет содержать максимально возможную концентрацию A (см. $C_{\beta A_{\max}}$ на рис. 16.19, а и б), а по мере дальнейшей диффузии B концентрация компонента A в β -фазе начнет падать практически вплоть до ее исчезновения. Таким образом, если в источнике диффузанта содержится 100 % B , то в конечном диффузионном слое β -фазы образуются однофазные твердые растворы β на основе компонента B от $C_{\beta B_{\min}}$ до чистого компонента B .

Если же концентрация компонента B в источнике будет меньше 100 %, то однофазный слой со стороны, откуда идет диффузия, будет представлять собой твердые растворы α со все убывающей концентрацией компонента A и увеличением компонента B , до предельного состава раствора α при данной температуре. При дальнейшей диффузии компонента B скачком возникнет фаза β , и далее содержание в растворе B возрастет до его концентрации в источнике.

В случае, когда фазовая диаграмма системы $A-B$ будет содержать еще соединение A_mB_n , обладающее областью гомогенности (см. рис. 16.19, в), при диффузии после образования слоя фазы α предельного состава при данной температуре скачком образуется не твердый раствор β , а раствор γ на основе соединения A_mB_n (см. рис. 16.19, г). Далее состав γ будет обогащаться компонентом B до предельного при данной температуре состава, а затем скачком образуется фаза β .

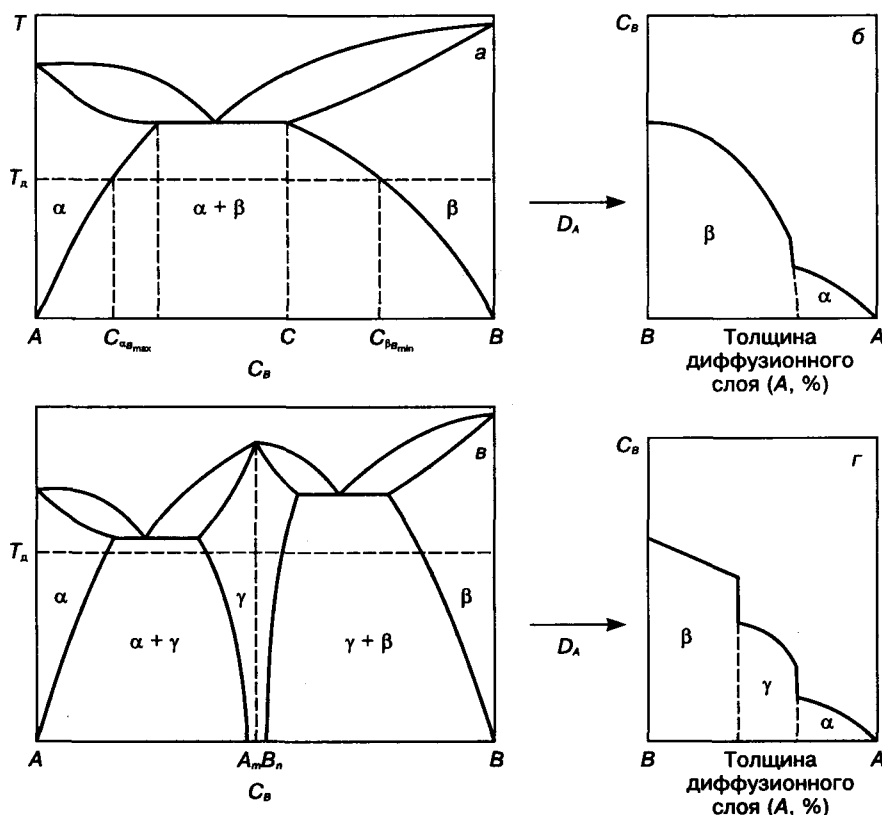


Рис. 16.19. Диаграммы состояний систем $A-B$ для случаев с образованием эвтектики (а) и соединения A_mB_n , имеющего область гомогенности (в), и соответствующие им распределения компонента B по толщине диффузионного слоя (б и г соответственно) при температуре диффузии T_d

Таким образом, если в системе $A-B$ диаграмма фазовых равновесий содержит в первом случае однофазную область α , двухфазную ($\alpha + \beta$) и однофазную β или во втором случае однофазную область α , двухфазную ($\alpha + \gamma$), однофазную γ , двухфазную ($\beta + \gamma$), однофазную область β , то в результате реакционной диффузии диффузионный слой будет состоять только из однофазных областей в последовательности α, β (первый случай) или α, γ, β (второй). Основой (растворителями) этих растворов будут компонент A , соединение A_mB_n и компонент B соответственно. Переход от одной области к другой сопровождается скачкообразным изменением концентраций компонентов A и B .

Причина отсутствия в диффузионном слое двухфазных областей заключается в том, что, как следует из диаграмм фазовых равновесий, в пределах двухфазных областей с изменением содержания одного из компонентов может меняться только количественное соотношение фаз, но не их состав. Он остается неизменным, соответствующим составу границ фазовых областей.

В реальных условиях, если охлаждение по завершении диффузии ведется недостаточно быстро, могут сформироваться двухфазные слои. Это будет являться результатом пересыщения раствора в процессе охлаждения (вследствие сужения областей гомогенности), в силу чего выделится избыточный компонент (фаза) из твердого раствора или соединения, образовавшегося в процессе изотермической диффузии.

Важным примером эффективного использования реактивной диффузии в полупроводниковой электронике является твердофазный процесс образования **силицидов** — соединений кремния с металлами переходных групп, с общей формулой $MeSi_2$ (WSi_2 , $TaSi_2$, $CoSi_2$, $PtSi_2$).

Силициды все шире применяются в многослойных материалах металлизации (контактов полупроводник—металл). Сложность подбора материалов металлизации заключается в том, что они должны обладать комплексом свойств (см. гл. 22).

В качестве примера рассмотрим образование силицидов вольфрама при диффузии вольфрама в кремний. Система $W-Si$ характеризуется наличием трех соединений W_3Si , W_5Si_3 , WSi_2 . При диффузии вольфрама в монокристаллический кремний сначала формируется тонкий слой твердого раствора вольфрама в кремнии малой концентрации, а затем по механизму реактивной диффузии образуются первые слои ближайшего к кремнию соединения WSi_2 . В силу того, что это соединение является односторонней фазой с избытком вольфрама по сравнению со стехиометрической формулой и соответственно дефицитом кремния, область гомогенности этого соединения представляет собой твердый раствор вычитания с вакансиями в подрешетке кремния. Поэтому скорость встречной диффузии кремния через слой WSi_2 намного превышает скорость диффузии вольфрама, и утолщение слоя WSi_2 происходит на границе $Si-WSi_2$, а не WSi_2-W . Таким образом, особенность диффузии в соединениях, связанная с предпочтительной скоростью диффузии по подрешетке, содержащей так называемые стехиометрические вакансии, имеет важное общее значение.

С примерами реактивной диффузии в устройствах электронной техники приходится часто сталкиваться в многослойных интегральных схемах, особенно если некоторые слои являются поликристаллическими. При этом вследствие ускоренной диффузии по границам зерен именно вдоль этих границ часто возникают новые фазы — оксиды, интерметаллические соединения. Так, в поликристаллическом алюминии, нанесенном на слой SiO_2 , при отжиге из-за большего сродства алюминия к кислороду последний диффундирует по границам зерен алюминия с образованием в этих границах прослоек Al_2O_3 .

При окислении поликристаллического PbS на границах зерен образуются оксиды свинца (часть серы при этом улетучивается) и т. д.

Дополнительно вопрос о твердофазных реакциях рассматривается в гл. 17.

Глава 17

ЛЕГИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ И ИОННЫХ ПУЧКОВ

Основным и первым по времени создания методом получения легированного кремния — важнейшего полупроводникового материала — является выращивание легированных слитков из расплава с последующей резкой их на пластины.

При всех неоспоримых преимуществах этого метода он не лишен и ряда недостатков. Во-первых, метод не обеспечивает равномерного распределения примеси в кристалле из-за отклонения коэффициента распределения примеси в кристалле от единицы, а также из-за наличия температурных градиентов в расплаве и растущем кристалле.

Во-вторых, в слитках присутствуют фоновые примеси, в первую очередь кислород и углерод. Часть примеси выделяется при охлаждении из твердого раствора, который становится одновременно пересыщенным собственными точечными дефектами, кластеры которых частично включают в себя фоновые и легирующие примеси, вредно влияющие на свойства приборов и схем на основе кремния.

Способами легирования, свободными от этих недостатков, но несопоставимыми с методом кристаллизации по масштабам использования и универсальности, являются методы, основанные на ионной имплантации и тем более на ядерных реакциях.

§ 1. Легирование с использованием ядерных реакций

Метод ядерного легирования основан на превращениях (трансмутации) ядер определенного изотопа легируемого вещества при их взаимодействии с частицами высоких энергий. Принципиальное отличие этого метода легирования неизовалентными примесями заключается в том, что легирующие примеси не вводятся извне в полупроводник, а образу-

ются в процессе облучения непосредственно из атомов полупроводникового материала за счет ядерных реакций. Хотя способ этот известен более 60 лет, его использование стало возможным позднее, по мере развития радиационной физики.

Ядерное взаимодействие частицы или кванта a с ядром X , в результате которого образуется другая частица или квант b и ядро Y , выражают следующим образом:

$$a + X \rightarrow b + Y. \quad (17.1)$$

Используется и другая форма записи — $X(a, b)Y$, если Y — стабильное ядро (изотоп), или $X(a, b)^*Y$, если Y — нестабильное ядро (изотоп).

Во всех ядерных превращениях выполняются законы сохранения энергии, импульса, суммарного электрического заряда частиц и массового числа (полного числа нуклонов). Если Z — заряд частиц и ядер, участвующих в реакции, A — их массовые числа, то с учетом этих законов ядерная реакция записывается так:

$${}_{Z_X}^{A_X}X + {}_{Z_a}^{A_a}a \rightarrow {}_{Z_b}^{A_b}b + {}_{Z_Y}^{A_Y}Y \pm Q, \quad (17.2)$$

где Q — разница энергии начальных и конечных продуктов реакции; A_X и A_Y — изотопы исходных и конечного атома.

Если реакция эндотермическая (идет с выделением тепла), то $Q < 0$; если реакция экзотермическая (тепло поглощается), то $Q > 0$. Большинство ядерных реакций является эндотермическими.

Когда энергия частицы (кванта) a передается в ядро ${}_{Z_X}^{A_X}X$, образуется возбужденное составное ядро (*нестабильный изотоп*) ${}_{Z_X+Z_a}^{A_X+A_a}X$, которое некоторое время (*время жизни* τ_p) живет, а затем распадается с испуска-

нием γ -кванта или одной из частиц. Реакции такого распада записываются символом (a, b) .

Таким образом, конечное ядро получается из начального X по следующей реакции:

$${}_{Z_Y}^{A_Y}Y = {}_{Z_X+Z_a-Z_b}^{A_X+A_a-A_b}X \pm Q. \quad (17.3)$$

Это означает, что в зависимости от A_a , A_b , Z_a и Z_b ядро у данного изотопа может оказаться ядром одного из изотопов исходного элемента $X (A_Y \neq A_X)$, т. е. меняется только массовое число ядра A , или ядром одного из изотопов соседнего в таблице Менделеева элемента $(Z_Y \neq Z_X)$, т. е. это случай, когда меняется только заряд ядра Z . Какой конкретный вариант распада составного ядра реализуется, определяется природой ядер облучаемого вещества, а также природой и энергией облучающих частиц (квантов).

Следовательно, в результате ядерных превращений часть атомов облучаемого вещества может превратиться в атомы соседних химических элементов. Количество вновь получившегося вещества очень мало, в лучшем случае оно составляет доли процента от исходного и зависит, кроме энергии, от дозы (или времени) облучения. Но когда необходимые свойства достигаются за счет малых количеств примесей, как это имеет место при неизоэлектронном легировании полупроводников, этот эффект целесообразно использовать.

Основными типами ядерных реакций являются реакции, протекающие под воздействием облучаемого материала:

- 1) незаряженными частицами (n -нейтронами);
- 2) заряженными частицами (p -протонами и α -частицами — ядрами гелия);
- 3) γ -квантами.

Важнейшим из них является первый, хотя в последнее время возникли условия использования второго и третьего способов. Их применение связано с большими затруднениями, вызванными необходимостью создания компактных источников очень высоких энергий, достаточных для проникновения в облучаемые ядра заряженных частиц.

Но эти методы обладают рядом преимуществ, делающих целесообразным создание

оборудования, позволяющего преодолеть эти затруднения. Уже сейчас в этом направлении достигнуты определенные успехи, о которых будет сказано ниже.

Ядерные реакции под действием нейтронов. Важное преимущество нейтронов n перед другими частицами состоит в том, что они являются незаряженными, обладающими большой проникающей способностью, и могут взаимодействовать с ядрами, даже при очень малых энергиях.

Источниками нейтронов служат различные ядерные реакции типа (α, n) , (p, n) , (d, n) , (γ, n) , где d — дейтерий; p — протоны.

В настоящее время ядерное легирование осуществляется, как правило, в ядерных реакторах, в которых быстрые нейтроны, образующиеся в результате деления ядер ядерного топлива, после их прохождения через замедлители и установления теплового равновесия с окружающей средой имеют энергетический спектр, описываемый распределением Максвелла. В энергетическом спектре таких нейтронов содержатся нейтроны с очень большим спектром энергий: от $E_n < 0,01$ эВ до $E_n > 10^7$ эВ. Характер ядерных реакций под действием нейтронов столь разной энергии, конечно, имеет свои особенности. Но почти все количество нейтронов в спектре ядерного реактора, описываемом распределением Максвелла, приходится на диапазон тепловых энергий нейтронов (т. е. нейтронов, энергия которых равна средней энергии тепловых колебаний атомов — $8,6 \cdot 10^{-5} T$ эВ, где T — абсолютная температура).

Поскольку кулоновский барьер ядра препятствует вылету из составного ядра протонов и α -частиц, основной ядерной реакцией в случае облучения тепловыми нейтронами является (n, γ) .

Следует также иметь в виду, что большинство ядер обнаруживает резонансный радиационный захват. Сечение образования составного ядра σ_x (вероятность захвата частицы ядром) в значительной мере зависит от того, насколько энергия падающего нейтрона близка к собственным значениям соответствующих уровней энергии составного ядра. Эта пороговая энергия различна для разных ми-

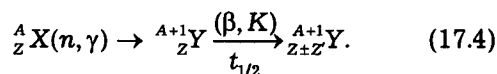
шеней, но для большинства веществ она невелика: всего несколько электрон-вольт. С увеличением пороговой энергии уменьшается вероятность радиационного захвата нейтронов и увеличивается вероятность их упругого рассеяния ядрами.

Первичные продукты реакций при облучении γ -квантами (n, γ) представляют собой ядра, которые на одну единицу (нейтрон) тяжелее исходных, т. е. ${}^{A+1}_{Z}Y$. Если они нестабильны, то претерпевают последующий радиоактивный распад, который чаще всего осуществляется по одному из двух вариантов:

1) **β -распад**, т. е. распад с выделением электрона, при котором один нейтрон переходит в протон и положительный заряд ядра возрастает на единицу $Z \rightarrow Z + 1$;

2) **K -захват**, т. е. захват ядром электрона с K -оболочки; при этом уменьшаются на единицу количество протонов в ядре (в пользу нейтронов) и соответственно его положительный заряд $Z \rightarrow Z - 1$, а массовое число в обоих случаях остается неизменным.

Схема этих вариантов такова:



Здесь $t_{1/2}$ — период полураспада нестабильного изотопа ${}^{A+1}_{Z'}Y$; Z' — заряд, уносимый β -частицами или прибавляемый K -захватом; ${}^{A+1}_{Z \pm Z'}Y$ — конечный продукт ядерных превращений, который и представляет собой легирующую примесь.

Для каждого конкретного материала можно предсказать набор вводимых примесей, а для полупроводников — электрически активных примесей.

Концентрацию примеси i -го сорта можно оценить, исходя из зависимости

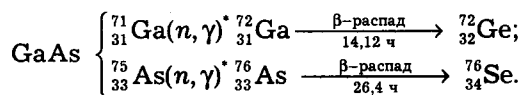
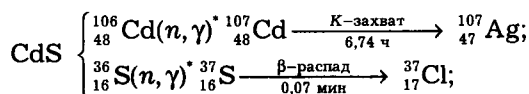
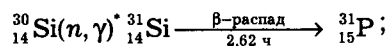
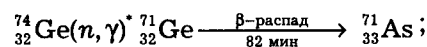
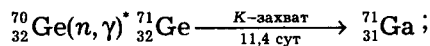
$$N_i = N_0 k_i \sigma_i \phi \tau, \quad (17.5)$$

где N_0 — концентрация исходной смеси изотопов; k_i и σ_i — относительное содержание и сечение образования составного ядра i -го изотопа соответственно; ϕ — плотность потока нейтронов; τ — время облучения.

Поскольку N_0 , k_i , σ_i — величины, постоянные для данного материала, то концент-

рация вводимой примеси должна зависеть от времени облучения, которое можно контролировать с достаточной точностью.

Метод ядерных реакций с помощью нейтронов применяется достаточно широко. Этим методом можно легировать германий галлием (акцепторной примесью) и (или) мышьяком (донор), кремний — фосфором (донор), соединение GaAs — амфотерными добавками Ge и Se, CdS — акцептором Ag и донором Cl. Соответствующие реакции приведены ниже:



Как видно из этих данных, в ряде случаев возможно одновременное образование донорных и акцепторных примесей либо в результате облучения разных изотопов в исходном состоянии, либо вследствие распада разных компонентов соединения. При этом конечный результат зависит от относительной эффективности соответствующих реакций.

Реакции с участием заряженных частиц (p и α). Особенностью реакций (α, n) и (α, p), как отмечено выше, является то, что они требуют больших пороговых энергий: при внедрении частиц в ядро для преодоления кулоновских сил взаимного отталкивания частиц и облучаемого ядра, а также при последующем вылете частиц из возбужденного ядра.

Кроме того, из-за сильного поглощения заряженных частиц легирование с их участием осуществляется во многих случаях на небольшие толщины, которые тем меньше, чем тяжелее ядра облучаемых веществ.

Создание малогабаритных циклотронов (МГЦ) относительно небольшой мощности

(до 20 МэВ, МГЦ-20) позволяет использовать для трансмутационного легирования веществ с относительно легкими ядрами не только нейтроны, но также протоны и легкие заряженные частицы — α -частицы (ядра гелия). Пороговая энергия в этих случаях не превышает 15 МэВ. Кроме того, возникающие при облучении легкими частицами структурные дефекты (в этом случае ими являются точечные или бинарные дефекты) относительно легко отжигаются.

Важным преимуществом легирования заряженными частицами является то, что они расширяют круг легирующих примесей: $(Z \pm 2)$ вместо $(Z \pm 1)$, как при легировании нейтронами. Существенно и то, что при облучении, в частности, легких веществ метод позволяет проводить локальное легирование (с помощью соответствующих масок) на большую глубину (сотни микрометров)¹.

Значительным недостатком метода является необходимость специальной разработки температурно-временных условий послерадиационных отжигов. Связано это со следующим: количество примеси, создаваемое в кремнии протонами и α -частицами, примерно одинаково и определяется зависимостью

$$K_{\text{тр}} = N_{\text{пр}}/\Phi, \quad (17.6)$$

где $K_{\text{тр}}$ — коэффициент трансмутации, характеризующий эффективность создания примесей; $N_{\text{пр}}$ — количество созданных примесных атомов; Φ — доза облучения.

С учетом глубины, на которую проникают заряженные частицы, концентрация легирующей примеси составляет $\sim 10^{-3}$ от дозы облучения заряженными частицами.

Для реально набираемых доз облучения $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ концентрация акцепторных (при облучении протонами) и донорных (при облучении

α -частицами) примесей равна для кремния $\sim 10^{15} \text{ ат./см}^3$. Однако непосредственно после облучения примесь электрически неактивна. В электрически активное состояние (ионизованное) примесь переходит при нагреве на температуры в интервале 700—800 °С. Предельная концентрация носителей заряда достигается при $T = 850 \text{ °С}$, но и при этом степень активации не превышает 40 %. Пониженная электрическая активность созданной примеси по сравнению с активностью примеси, получаемой при нейтронном легировании, связана с высокоэнергетическим состоянием трансмутационных ядер. Повышение температуры отжига секундной длительности на 100—150 °С (для Si $\sim 1000 \text{ °С}$) полностью активизирует примесь и устраняет радиационные дефекты.

В табл. 17.1 представлены характеристики легирования кремния заряженными частицами, приведенные В. Козловским на основании банка литературных данных.

Как видно из табл. 17.1, облучение кремния протонами приводит к легированию акцепторными примесями (алюминием и магнием), облучение α -частицами — донорными (фосфором и серой).

Получены интересные результаты легирования легкими заряженными частицами соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$.

Реакции с участием γ -квантов: (γ, n), (γ, p), (γ, α). Из-за необходимости преодоления кулоновских сил отталкивания при вылете протонов и α -частиц из бомбардируемого ядра пороговая энергия реакции (γ, n) примерно в 100 раз меньше, чем пороговая энергия реак-

Таблица 17.1. Основные характеристики трансмутационного легирования кремния протонами и α -частицами

Содержание необходимого изотопа кремния, %	Ядерная реакция	Энергия, МэВ	Изотоп после излучения	Период полураспада	Конечный продукт
²⁸ Si; 92,10	p, α	8,0	²⁵ Al	7,2 с	²⁵ Mg
²⁹ Si; 4,71	p, α	5,0	²⁶ Al	Стабильный изотоп	²⁶ Al
²⁸ Si; 92,10	α, n	2,2	³¹ S	2,7 с	³¹ P
²⁹ Si; 4,71	α, p	2,8	³² P	14,3 сут	³² S
³⁰ Si; 3,12	α, p	3,4	³³ P	25,0 сут	³³ S

¹ Козловский В. В. // Известия вузов. Материалы электронной техники. 1998. № 1. С. 25—27.

ций (γ , p) и (γ , α). Поэтому при относительно небольших энергиях бомбардирующих фотонов (< 10 МэВ) преобладает реакция (γ , n).

В отличие от реакции с участием заряженных частиц, реакция с участием γ -квантов, проникающая способность которых велика, обеспечивает равномерное легирование кристаллов относительно большого диаметра.

Однако трудности, связанные с получением γ -квантов высокой энергии, с интерпретацией интегрального эффекта от γ -квантов разной энергии, а также с необходимостью защиты от γ -излучения, тормозят пока широкое внедрение этого метода.

В заключение отметим основные преимущества и недостатки метода легирования с помощью ядерных реакций.

К преимуществам метода относятся следующие.

1. Хорошая повторяемость (предсказуемость) результатов.

2. Равномерность распределения легирующей примеси по толщине, зависящая от порядкового номера вещества мишени. Эта равномерность объясняется равномерностью распределения исходного изотопа в облучаемом материале. В кремнии, облученном нейтронами, толщина равномерно легированной области достигает десятков сантиметров, в соединениях, содержащих тяжелые компоненты (In, Cd), она измеряется только миллиметрами (в материалах, облученных загрязненными легкими частицами, она может достигнуть сотни микрон).

3. Возможность создания с помощью экранов необходимой локальной конфигурации легируемых областей.

4. Повышенная стойкость к последующим термообработке и радиационному воздействию (кремний).

Недостатки метода обусловлены:

1) введением радиационных дефектов, особенно сложных при легировании заряженными частицами, и, как следствие, необходимостью последующих отжига;

2) попутным образованием наведенной радиации, в частности появлением нестабильных изотопов, время жизни части которых достаточно велико;

3) большой длительностью экспозиции, ограничивающей возможность получения высоколегированных материалов (для кремния $> 10^{16}$ ат./см³);

4) ограничениями по типу вводимой примеси.

§ 2. Легирование методом ионного внедрения (имплантации)

Процессы, сопровождающие ионную имплантацию

Активные локальные объемы размером от нескольких кубических микрон до их десятых долей и прежде всего области p — n -переходов в интегральных схемах создаются за счет локального введения соответствующих неизовалентных легирующих примесей. По мере увеличения степени интеграции в схемах требования к геометрии p — n -перехода, глубине его залегания и профилю распределения примеси все более ужесточаются.

Диффузионные и тем более сплавные методы введения примесей во многих случаях не могут уже обеспечить необходимых параметров. Более эффективным является метод легирования **ионным внедрением (имплантацией)** из соответствующих ионных пучков, в котором легируемый объект играет роль мишени для имплантируемых ионов. Основными преимуществами ионной имплантации являются:

1) отсутствие ограничений в типе вводимой легирующей примеси;

2) возможность легирования локальных областей точно заданных размеров и управления профилем концентрации имплантируемых ионов, характером и глубиной залегания p — n -переходов;

3) возможность создания внутри мишени слоев нужного химического и фазового состава, так называемых **скрытых слоев** (метод получил распространение в последние годы);

4) возможность автоматизации процесса, обеспечивающей высокую воспроизводимость результатов и легирования сложных схем;

5) возможность введения в приповерхностные слои больших количеств примесей, по-

звляющая изменить не только химический, но при необходимости и фазовый состав этих слоев, а следовательно, и их свойства;

б) более низкие по сравнению с другими методами температуры процесса легирования.

Основной недостаток ионной имплантации — сопутствующее образование в решетке легируемого твердого тела большой концентрации структурных несовершенств вплоть до аморфизации. Уменьшение этой концентрации достигается различными способами: последующими отжигами, использованием эффекта каналирования (см. ниже), имплантацией в нагретую мишень, применением разогрева мишени в процессе легирования сильноточными пучками.

Взаимодействие бомбардирующих ионов с атомами мишени сопровождается помимо внедрения ионов и дефектообразования рядом других эффектов, создающих новые возможности для управления свойствами полупроводников и устройств на их основе.

Элементарные процессы взаимодействия в широком диапазоне значений энергии бомбардирующих ионов связаны с такими независимыми типами рассеяния, как:

- неупругое рассеяние, вызывающее электронные переходы;
- упругое рассеяние, связанное со столкновениями заряженных ядер ионов и атомов

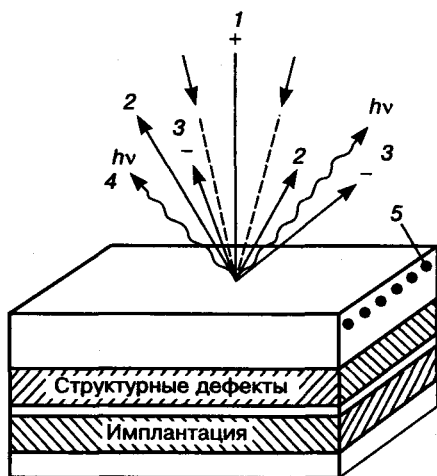


Рис. 17.1. Схема элементарных процессов, вызываемых в твердом теле ионной бомбардировкой: 1 — первичный пучок ионов; 2 — распыленные частицы; 3 — вторичные электроны; 4 — вторичные фотоны; 5 — адсорбированные атомы

мишени, экранированных электронными оболочками и вызывающих колебания и перемещения атомов.

На рис. 17.1 представлена схема элементарных процессов в твердом теле, обусловленных ионной имплантацией, а на рис. 17.2 — области энергии бомбардирующих ионов, в которых доминирующими являются те или иные из этих процессов.

Наиболее важное практическое значение имеют следующие элементарные процессы: распыление, имплантация и дефектообразование.

Распыление поверхностных атомов. Процесс распыления атомов с поверхности мишени становится доминирующим, когда кинетическая энергия бомбардирующих ионов E_i превышает пороговую энергию распыления E_p , равную примерно десяткам электрон-вольт.

Бомбардирующий ион передает часть кинетической энергии атому мишени, выбивая его с занимаемой им позиции. Выбитый атом называют **атомом отдачи**. Первичный атом отдачи может выбить с их позиций другие поверхностные атомы — **вторичные атомы отдачи** и т. д. — до тех пор, пока энергия движущегося атома выше пороговой энергии распыления. Таким образом, возникает **каскад смещений**.

Число атомов, выбиваемых с поверхности мишени одним бомбардирующим ионом, — **коэффициент распыления** S_s (ат./ион). Строгая количественная оценка S_s затруднена из-за обилия факторов, оказывающих на него влияние.

При энергиях ниже E_p распыления не наблюдается. При энергиях $E_i > E_p$ коэффици-

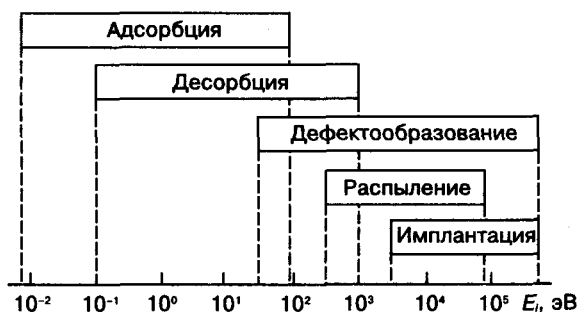


Рис. 17.2. Области энергии бомбардирующих ионов и соответствующие им элементарные процессы

ент распыления S_s резко линейно растет. При этом максимальное число атомов, которое может распылить один бомбардирующий ион, достигает ~50. С дальнейшим увеличением E_i значение S_s проходит через максимум и затем снижается. Падение S_s с увеличением E_i объясняется тем, что бомбардирующий ион проникает все глубже в мишень и эффективность распыления уменьшается из-за экранирования атомов, распыленных в глубине, слоями, лежащими выше.

Зависимость коэффициента распыления от порядкового номера Z_2 вещества мишени носит периодический характер в соответствии с периодическим характером зависимости прочности сил межатомной связи от порядкового номера вещества: чем выше эта прочность, тем меньше S_s (рис. 17.3).

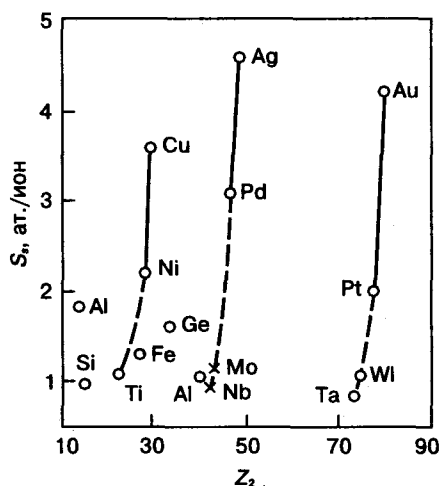


Рис. 17.3. Зависимости коэффициента распыления от атомного номера вещества мишени. Бомбардировка ионами аргона ($E = 1$ кэВ)

При наличии в веществе мишени легких и тяжелых атомов преимущественно распыляются легкие. Ионное распыление поверхностных атомов может быть осуществлено двумя методами:

1. Ионно-лучевым, при котором бомбардировка поверхности мишени происходит в вакууме пучками ионов заданной энергии.

2. Ионно-плазменным, при котором мишень, играющая роль катода, находится в сильно ионизованной плазме. Под влиянием отрицательного заряда мишени положитель-

ные ионы из плазмы бомбят поверхность мишени и вызывают ее распыление. Особенность метода состоит в том, что распыляются при этом преимущественно отрицательные ионы мишени, тогда как большинство положительных ионов, выбитых из нее, возвращается обратно на мишень под влиянием ее заряда.

Ионная имплантация. При кинетических энергиях в сотни и тысячи электрон-вольт начинается имплантация ионов в решетку мишени и образование в ней дефектов. Глубина проникновения существенно зависит не только от кинетической энергии ионов, но и от атомной структуры мишени и ее кристаллографической ориентации относительно ионного пучка. Ионная имплантация позволяет создать $p-n$ -переходы вблизи поверхности полупроводника, а также профили распределения примесей сложной формы, которую невозможно получить при использовании других методов.

Имплантированные ионы, испытывая многократные столкновения с атомами мишени, при которых они постепенно теряют свою кинетическую энергию, движутся в решетке мишени по сложной траектории, имеющей вид ломаной линии. Результирующее движение носит статистический характер. Особенно важны следующие параметры (рис. 17.4):

1) **полный пробег R** , равный сумме отдельных пробегов между двумя последовательными соударениями;

2) **проекционный пробег R_p** , равный проекции полного пробега на направление начального (до первого столкновения) движения иона, или его среднеквадратичное отклонение (дисперсия) $\Delta \bar{R}_p$.

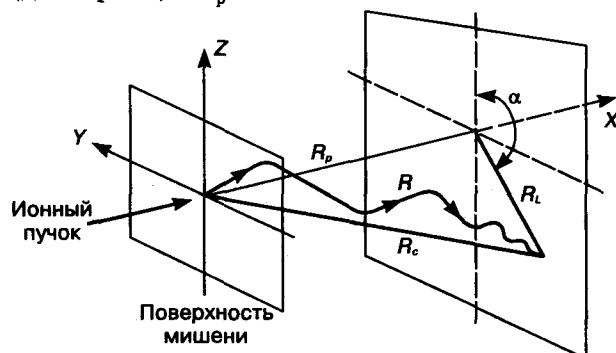


Рис. 17.4. Траектория имплантированных ионов в твердом теле

При отсутствии каналирования (см. ниже) распределение концентрации имплантированной примеси по глубине мишени близко к гауссову.

Полный и проекционный пробеги зависят от энергии ионов E , атомных масс M_1 и M_2 и зарядов Z_1 и Z_2 иона и атома мишени соответственно, а также других факторов:

$$R_p \cong \frac{R}{1 + 0,36(M_1/M_2)^{1,15}}; \quad (17.7)$$

$$R \approx \frac{(M_1 + M_2)^2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})}{M_1 M_2}. \quad (17.8)$$

Значение $\Delta \bar{R}_p$ приближенно равно

$$\Delta \bar{R}_p \cong \frac{R_p}{2,5}. \quad (17.9)$$

При энергиях $E = 200$ кэВ пробег ионов не превышает одного микрометра и уменьшается (практически линейно) с понижением энергии.

Выражение для полной дозы имплантированных ионов Φ можно записать как

$$\Phi = \frac{Q}{q_i}, \quad (17.10)$$

где q_i — заряд одного иона; Q — суммарный заряд всех имплантированных ионов.

Зависимость концентрации $C(x)$ внедренных ионов в аморфной мишени от расстояния x от поверхности мишени имеет следующий вид:

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right]. \quad (17.11)$$

Максимальная концентрация $C_{\max}$ находится на глубине от поверхности

$$C_{\max} = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \cong 0,4 \frac{\Phi}{\Delta R_p}. \quad (17.12)$$

Графически характер распределения внедренных ионов для разных соотношений M_1 и M_2 приведен на рис. 17.5. На электрическое поведение примесей влияет и то, какие позиции в решетке мишени занимают имплантированные примеси (замещения или внедрения) и находятся ли они в изолированном состоя-

нии или связаны в комплексы. В позициях внедрения примесь либо нейтральна, либо ведет себя как донор.

Влияние распыления на профиль распределения имплантированной примеси. Распыление поверхности мишени в процессе ионной бомбардировки приводит к тому, что граница поверхности мишени при этом непрерывно перемещается (как бы состругивается).

Скорость перемещения зависит от энергии и плотности ионного тока в пучке, соотношения масс внедряемых ионов и атомов материала мишени. Так, при дозе облучения аргоном 10^{17} см $^{-2}$ и коэффициенте распыления 2,5 толщина распыленного слоя кремния составляет 112,5 нм, т. е. сопоставима с R_p .

Когда число внедряемых примесей равно числу распыляемых, увеличение дозы облучения не сопровождается ростом в поверхностном слое концентрации внедряемых атомов.

Таким образом, распыление изменяет профиль распределения внедренных ионов. Гауссов характер распределения заметно изменяется, когда за время имплантации распыляется слой мишени, равный ΔR_p , т. е. когда $\Delta R_p = v_i \tau$ (где v_i — скорость распыления; τ — время имплантации).

При обычно применяемых энергиях и дозах облучения эффектом распыления можно пренебречь. Но при необходимости с помощью распыления можно управлять профилем распределения имплантированных ионов,

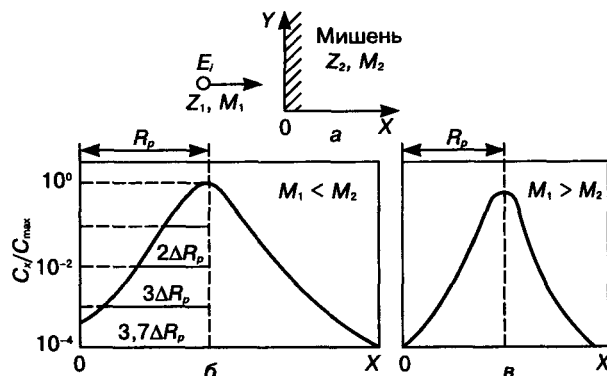


Рис. 17.5. Схема падения ионного пучка на мишень при ионной имплантации (а) и распределение внедренных ионов в аморфной мишени при различном соотношении между M_1 и M_2 (б, в). M_1, M_2 — атомные массы иона и мишени соответственно; $C_{\max} \cong 0,4\Phi/\Delta R_p$.

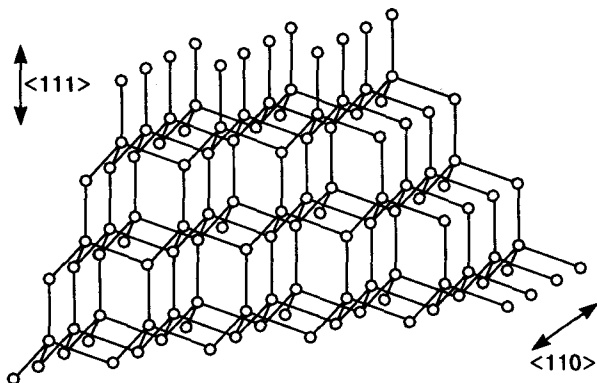


Рис. 17.6. Каналы в направлении $\langle 110 \rangle$ в решетке алмаза

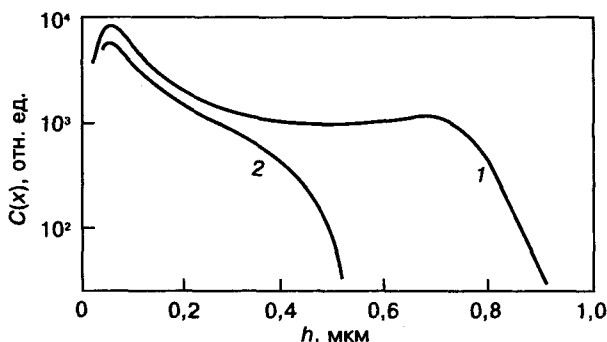


Рис. 17.7. Влияние каналирования на профиль распределения имплантированных ионов фосфора в кремнии вдоль различных направлений: 1 — вдоль $\langle 110 \rangle$; 2 — вдоль $\langle 111 \rangle$

варьируя энергию и дозу облучения. При этом особенно эффективно применение нескольких, в простейшем случае двух, источников ионов: основной источник служит для имплантации, дополнительный — для распыления (травления) или осаждения тонких пленок на поверхность легируемого образца с целью компенсации самораспыления.

Эффект каналирования и его применение. В кристаллических решетках вдоль определенных кристаллографических направлений имеются как бы каналы межузельных позиций, вдоль которых ион движется по-иному, чем в «случайных» направлениях. В алмазной решетке такие, особенно отчетливо видимые каналы расположены вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (рис. 17.6).

Из-за того, что атомы решетки окружены кулоновскими потенциальными полями, которые взаимодействуют с полем положительных ионов, движущихся в канале по за-

конам квантовой механики, ион и атомы испытывают воздействие сил взаимного отталкивания.

В результате благодаря правильному расположению атомов в решетке акты рассеяния ионов на отдельных атомах закономерно связаны между собой.

Наличие эффекта каналирования изменяет профиль распределения имплантированных ионов. Вместо показанного на рис. 17.5 он принимает вид, представленный на рис. 17.7. Из рис. 17.7 отчетливо видно, что распределение фосфора ^{32}P в кремнии при имплантации вдоль $\langle 110 \rangle$ имеет два максимума: первый на глубине $h = 0,03$ мкм соответствует ионам, не попавшим в канал, второй на глубине $\sim 0,7$ мкм связан с каналированными ионами.

Увеличение дозы облучения до значений, вызывающих аморфизацию поверхностных слоев, так же как и повышение температуры (увеличение амплитуды тепловых колебаний), наличие вакансий и межузельных атомов, ослабляет эффект каналирования.

Одним из наиболее интересных направлений использования эффекта каналирования является определение концентрации и позиций атомов примесей в междоузлиях.

Если атомы примеси занимают межузельные позиции, т. е. расположены внутри каналов — между атомными рядами, то весьма вероятными становятся их столкновения с ионами анализирующего пучка, направленными вдоль этих каналов. В результате таких столкновений часть ионов анализирующего пучка рассеивается в направлении, обратном первичному пучку (**эффект обратного резерфордского рассеяния**).

Измерения с помощью счетчиков числа обратно рассеянных частиц и их распределения по энергиям дают важную информацию о числе и массе частиц примеси, расположенных в междоузлиях. Если же такие измерения провести по нескольким кристаллографическим направлениям, то можно определить и местонахождение (координаты) межузельных атомов. Особенно эффективно выявляется наличие таких межузельных атомов, атомная масса которых заметно больше массы атомов основного вещества мишени.

Легирование поверхностных слоев атомами отдачи. При отсутствии источников нужных ионов их имплантация может быть обеспечена бомбардировкой мишени «нейтральными» ионами соответствующей массы через нанесенную на нее пленку того вещества, которое необходимо внедрить. При этом часть атомов, выбитых из пленки, будет переходить в подложку в виде «атомов отдачи».

Метод позволяет использовать источник одного типа ионов для введения в поверхность твердых тел различных примесей. Он может быть эффективно применен вместо обычной имплантации ионов для создания мелкозалегающих $p-n$ -переходов, для улучшения адгезии между мишенью и материалом нанесенной пленки и других целей. При этом толщина пленки должна ненамного превышать R_p .

Дефектообразование под влиянием ионной бомбардировки. Ионная имплантация сопровождается образованием различного типа термодинамически неравновесных структурных несовершенств в решетке мишени. По мере увеличения энергии и дозы ионов растет вероятность образования дефектов в следующей последовательности: вблизи поверхности одиночные вакансии, а на большем удалении межузельные атомы, кроме того, комплексы и кластеры вакансий, межузельных атомов и атомов примеси, дислокационные петли, разупорядоченные области, аморфизованные слои.

Если энергия E_a , передаваемая бомбардирующим ионом атому решетки, превышает некоторую пороговую величину E_d , достаточную для перемещения атома из узла в междоузлие $E_a > E_d$, то образуется дефект типа Френкеля. Если $E_a \gg E_d$, то возникает каскад атомных смещений.

Значения E_d при комнатной температуре для металлов колеблются в пределах 20—40 эВ; для алмаза, кремния и германия они равны 80, 18 и 16 эВ соответственно. В случае соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ значения E_d для анионной подрешетки, как правило, больше, чем для катионной (для GaAs соответственно 9,0 и 9,4 эВ; для ZnS — 9,9 и 20,0 эВ). Это создает возможности для управляемого легирования соединений.

Среднее число атомов, смещенных одним первичным ионом с энергией E_a , называется **каскадной функцией** $\nu(E_a)$. В первом приближении она равна

$$\nu(E_a) = \frac{E_a}{2E_d}. \quad (17.13)$$

По порядку величины $\nu(E_a)$ составляет 10^2 — 10^4 ат./ион. Так, при бомбардировке монокристаллов кремния ионами сурьмы с энергией 40 кэВ на каждый ион сурьмы создаются вокруг его трека примерно 3000 межузельных атомов кремния и столько же вакансий. При этом межузельные атомы расположены глубже, чем вакансии.

По завершении процесса смещения, который длится 10^{-13} — 10^{-14} с, в решетке идет процесс частичной релаксации напряжений вокруг межузельных атомов и вакансий. Большая часть энергии при этом вызывает колебания атомов и рассеивается в виде тепла. Остальная часть энергии сохраняется в виде потенциальной энергии дефекта.

Если энергия E_a меньше $2E_d$, то создают условия для быстрой передачи кинетической энергии атомам мишени в малом объеме. Возникающее повышение температуры и давления в этом объеме приводит к тому, что вещество в течение очень короткого времени находится в разупорядоченном состоянии, сходном с жидким. Образующуюся при этом искаженную разупорядоченную область называют **«термическим пиком»**. Продолжитель-

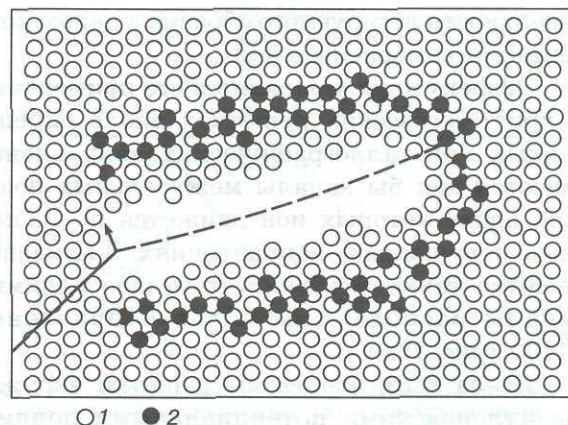


Рис. 17.8. Схема «термического пика» («клина»): 1, 2 — атомы матрицы, находящиеся в своих позициях и выбитые из них соответственно

ность жизни пика составляет 10^{-10} — 10^{-12} с, а радиус области — несколько нанометров (рис. 17.8).

По существующим представлениям центральная часть разупорядоченных областей обогащена вакансиями настолько, что она находится в аморфном или псевдоаморфном состоянии. Периферийная (более глубокая) часть этих областей обогащена межузельными атомами. Разупорядоченные области могут играть роль мест стока для примесных атомов, особенно высокоподвижных.

Увеличение дозы облучения ионами приводит к росту количества разупорядоченных областей, а при достижении дозой критического значения — **дозы аморфизации** Φ_a — и к образованию аморфных слоев. Доза Φ_a зависит от массы бомбардирующего иона и температуры бомбардируемого образца.

Экспериментальное определение доли аморфизованного объема непосредственно структурными методами затруднено. Важную информацию дает анализ спектров обратного рассеяния ионов, а также спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Наличие аморфного, например, кремния дает характерные изотропные сигналы ЭПР, отличные от спектров, вызванных другими парамагнитными центрами.

Влияние отжига на структуру и свойства имплантированных слоев

Непосредственно после ионной бомбардировки поверхностные слои мишени находятся в структурно метастабильном состоянии, что делает нестабильными свойства имплантированных слоев. Необходимость перевода состояния примеси в более стабильное требует применения постимплантационного отжига. Процессы перехода в более стабильное состояние являются термически активируемыми. Их скорость описывается выражениями, аналогичными уравнению Аррениуса.

Многообразие типов структурных несовершенств, вызванных ионной бомбардировкой, возможных путей перераспределения этих несовершенств и легирующих примесей, а также их взаимодействия приводит к боль-

шому числу возможных элементарных процессов и их энергий активации, а следовательно, и стадий отжига.

Наиболее характерными особенностями структурного фазового и химического состояния являются следующие.

Под влиянием энергии ионов матрица содержит большое количество структурных дефектов: вакансий, межузельных атомов и их ассоциаций, в ряде случаев и с легирующими примесями. В зависимости от условий имплантации наличие областей, обогащенных вакансиями и межузельными атомами, может сказаться на характере перераспределения при отжиге имплантированной примеси.

Как отмечалось выше, непосредственно после имплантации распределение примеси по глубине мишени близко к гауссову. Отклонения от этого могут иметь место при наложении на процесс имплантации процесса распыления и других факторов.

Особенности процессов, протекающих при постимплантационном отжиге. При постимплантационном нагреве должны идти процессы стока вакансий и межузельных атомов, их частичной аннигиляции. Возможно также образование вакансионных и межузельных кластеров. На эти процессы должен накладываться процесс выравнивающей диффузии, обуславливающей размытие кривой распределения имплантированной примеси. Но это справедливо для случая, когда атомы примеси и мишени образуют только твердый раствор. Если же атомы примеси и мишени при определенных концентрациях образуют химическое соединение, то характер перераспределения примеси будет иным.

Наглядным примером последнего является исследованный Ю. Н. Пархоменко случай, когда при имплантации в кремний ионов кобальта (с дозой $2 \cdot 10^{17}$ см⁻²) на определенной глубине образуется «скрытый слой» дисилицида кремния CoSi_2 (рис. 17.9). После отжига (кривая 2) произошло резкое уменьшение размытия (см. нижнюю часть кривой 2). Максимум не снизился. По данным локального спектрального и рентгеноструктурного анализа он соответствовал и по составу (33 % Co и 66 % Si), и по кристаллической структуре

соединению CoSi_2 . Это означает, что в данном интервале концентраций прошел твердофазный синтез с образованием термодинамически равновесной фазы. Поскольку CoSi_2 обладает меньшим удельным объемом, чем исходный раствор, то начальные слои CoSi_2 , отвечающие максимуму на кривой 1, должны испытывать остаточные напряжения сжатия, а окружающие слои — напряжения растяжения и, кроме того, они должны быть обогащены вакансиями. Под влиянием градиента упругих напряжений и вакансий должен реализоваться направленный поток больших по размеру атомов кобальта к соединению CoSi_2 , а увеличение толщины слоя CoSi_2 должно привести к уменьшению концентрации Co по обе стороны от этого слоя.

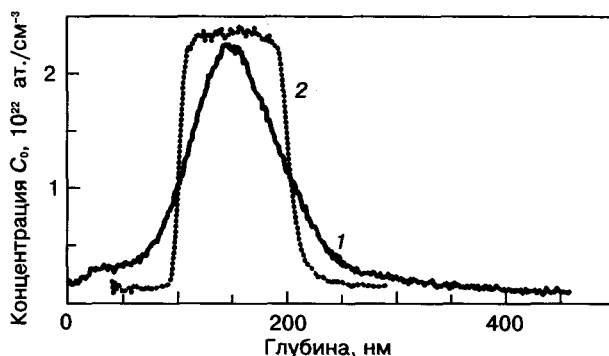


Рис. 17.9. Профили распределения ионов кобальта в кремнии $\langle 100 \rangle$:
1 — непосредственно после имплантации ($E = 180$ кэВ, доза — $2 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$, плотность тока — 15 мкА/см 2); 2 — после отжига при температуре 1150°C в течение 30 мин, приведшего к образованию скрытого слоя CoSi_2

На результат отжига существенно влияют не только состав и структура имплантированных слоев, но также температура, продолжительность и скорость нагрева. В случае больших скоростей нагрева на достаточно высокую температуру должны одновременно протекать процессы как с малой, так и с большой энергией активации. При малых же скоростях нагрева на ту же температуру еще до ее достижения в материале успевают реализовываться процессы с малой энергией активации, и состояние материала к моменту достижения высокой температуры будет совсем иным, чем после нагрева с большой скоростью. При

очень больших скоростях нагрева с малыми выдержками по-иному должна реализовываться и выравнивающая диффузия.

Вследствие этого после режимов нагрева, резко отличающихся по скорости, можно ожидать получения качественно различных состояний и свойств. Не случайно в последнее время наряду с обычными скоростями нагрева все большее внимание уделяют **скоростному (импульсному) отжигу** полупроводниковых материалов, подвергнутых радиационному воздействию, в том числе ионными пучками.

Исследования показали, что нагрев со скоростями, отличающимися на порядки по величине от обычного (от десятков секунд до десятков пикосекунд), в ряде случаев создает возможности, недоступные при других методах нагрева.

Обычные режимы отжигов осуществляются при относительно малых скоростях нагрева (десятки градусов в минуту) на высокие температуры ($0,5\text{--}0,8$ от температуры плавления) с последующей выдержкой длительно — в десятки минут. При этом нагреву подвергают не только локальный объем, прошедший ионную бомбардировку, но и весь кристалл (т. е. всю интегральную схему). Это приводит к нежелательным неконтролируемым явлениям — загрязнению материала разными примесями, размытию диффузионного профиля, сохранению некоторых типов структурных несовершенств, таких как сидячие дислокации и др.

Скоростной импульсный нагрев лишен этих недостатков. Нагреву может быть подвергнут только необходимый локальный объем. При этом не успевает пройти загрязняющая диффузия. По-иному идет процесс перераспределения примеси и вхождения ее в решетку матрицы. Импульсный отжиг заметно повышает эффективность легирования. Он позволяет получить значительно большую концентрацию примеси в твердом растворе по сравнению с тем, что дает обычная термическая обработка.

Вместе с тем необходимо учитывать, что импульсный нагрев сопровождается рядом дополнительных эффектов, влияющих на со-

стояние и свойства материала. Наиболее важными из них являются:

1) сильная ионизация, изменяющая зарядовое состояние структурных несовершенств и соответственно концентрацию носителей заряда;

2) закалка (вследствие резкого охлаждения после импульсного нагрева тонкого слоя), фиксирующая повышенную концентрацию термических несовершенств;

3) термические напряжения между нагретым слоем и подложкой, которые могут вызывать пластическую деформацию и разрушение.

Для импульсного отжига на практике используют чаще всего один из следующих источников энергии: импульсные лазерные (когерентные) источники света; импульсные некогерентные источники света; высокоэнергетические пучки.

Структурные и фазовые изменения при этом достигаются как непосредственно импульсным нагревом, так и вследствие высокого уровня ионизации, также ускоряющего диффузионные процессы.

В зависимости от энергии и длительности воздействия температура отжига может быть ниже или выше температуры плавления поверхностного слоя. В соответствии с этим различают **твердофазные** и **жидкофазные процессы импульсного отжига**.

В настоящее время наиболее исследованы с позиций влияния на распределение два диапазона длительностей импульса:

1) миллисекундный диапазон (10^{-2} — 10^{-4} с), который соответствует, как правило, отжигу в твердой фазе;

2) наносекундный диапазон (10^{-7} — 10^{-8} с), соответствующий отжигу в режиме, обеспечивающем плавление тонких полупроводниковых слоев.

Наиболее важные процессы, протекающие при отжиге имплантированных слоев. На характер изменений при отжиге, прежде всего, влияет, было ли достигнуто ионной бомбардировкой аморфное состояние приповерхностных слоев или же доза была относительно мала и решетка в этих слоях оказалась только частично разупорядоченной. Аморти-

зованные слои термодинамически менее стабильны, но в то же время более однородны. Восстановление решетки в аморфном слое реализуется механизмом эпитаксиальной кристаллизации этого слоя на ориентированную подложку неповрежденных глубинных слоев мишени. Процесс происходит в узком температурном интервале.

Если же исходное состояние было только частично разупорядоченным, то набор типа дефектов (и соответственно энергий активации их устранения) многообразнее, а характер распределения дефектов менее однороден. Восстановление неповрежденной решетки растягивается теперь на более широкий интервал температур.

В аморфизованных слоях кремния восстановление решетки (**кристаллизация**) происходит в интервале температур 550—600 °С, а в частично разупорядоченных — в интервале 400—900 °С.

В обоих случаях восстановление решетки сопровождается полным или частичным переходом примеси в узлы кристаллической решетки (раствор замещения) и увеличением концентрации соответствующих носителей заряда. Анализ кинетики изменения этой концентрации позволяет судить о кинетике восстановления решетки.

Но эпитаксиальный рост не является единственно возможным механизмом кристаллизации аморфного слоя. В тех случаях, когда толщина расплавленного при отжиге слоя равна толщине аморфизованного слоя или превышает ее, кристаллизация идет по эпитаксиальному механизму и отжиг восстанавливает монокристаллическую структуру, состоящую из субзерен. Если же граница расплава проходит внутри аморфизованного слоя, то при отжиге формируется поликристаллическая структура.

Ранее считали, что при импульсных нагревах время пребывания при высокой температуре столь мало, что профиль распределения имплантированных атомов при этом практически не успевает измениться. Однако оказалось, что это верно только для миллисекундного диапазона отжигов, когда поверхностные слои остаются в твердом состоянии и

процессы перераспределения имплантированной примеси идут в твердой фазе, но не справедливо применительно к более коротким наносекундным отжигам, когда приповерхностные слои плавятся под воздействием импульсного нагрева.

При отжиге кремния, легированного фосфором $\text{Si}(\text{P}^+)$ и другими элементами, установлено, что примесь при наносекундном отжиге диффундирует как в глубь образца, так и к его поверхности. Форма профиля распределения примеси при этом существенно зависит от энергии излучения в импульсе. При малых энергиях происходит в основном перераспределение примеси, расположенной слева от максимума на кривой профиля распределения примеси (ближе к поверхности). При увеличении энергии в этой области концентраций (от поверхности до R_p) концентрация примеси выравнивается, а в области справа от максимума примесь диффундирует в глубь образца. Эти результаты можно объяснить, исходя из представлений о плавлении приповерхностного слоя при отжиге.

Вероятность такого плавления возрастает в связи с тем, что температура плавления аморфного (и, вообще, сильно искаженного) кремния существенно ниже, чем кристаллического, и составляет 1170 вместо 1703 К.

В этом случае условия перераспределения определяются коэффициентом диффузии примеси в расплавленном состоянии ($D = 10^{-5} + 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$), а также толщиной расплавленного слоя и, следовательно, временем, в течение которого этот слой находится в расплавленном состоянии.

В первом приближении, чем больше толщина аморфного и соответственно расплавленного слоев, тем больше уширение профиля в глубь образца. Однако эта закономерность может быть резко изменена из-за конкурирующего влияния оттеснения примеси в расплавленном слое движущимся фронтом кристаллизации вследствие отличия коэффициента распределения примеси от единицы.

При определенных условиях кратковременный импульсный отжиг может обеспечить растворение примеси в количествах, превышающих равновесные на один—два порядка.

Это также связано с отличием неравновесного коэффициента распределения k' от равновесного значения k_0 . Чем ближе k' к единице, тем больше предельная неравновесная концентрация примеси в твердом состоянии приближается к предельной равновесной концентрации примеси в жидкой фазе при данной температуре.

При малых дозах ионного внедрения импульсный отжиг не дает выигрыша в эффективности легирования по сравнению с термическим.

Ясно, что в тех случаях, когда импульсный отжиг приводит к растворению примеси в узлах решетки сверх равновесной концентрации, раствор становится метастабильным. Длительный высокотемпературный отжиг обуславливает распад пересыщенного твердого раствора, уменьшая концентрацию растворенной примеси и соответственно носителей.

Импульсный отжиг создает также возможность метастабильного повышения концентрации носителей нужного типа в соединениях, обеспечивая получение нужного типа проводимости, в том числе недостижимого другими методами. Это относится, в частности, к односторонним фазам, обладающим после выращивания всегда одним типом проводимости.

Так, CdS всегда получают n -типа проводимости; получить CdS p -типа обычными методами не удастся. Однако при ионном внедрении в CdS фосфора (P^+) этого можно достичь. Непосредственно после имплантации ионы фосфора занимают межузельные позиции, и n - CdS не меняет тип проводимости. После отжига при 415 °C в течение 10 мин обнаруживается частичная компенсация — часть ионов фосфора занимает позиции в подрешетке серы. Отжиг при 450 °C может привести к инверсии типа проводимости. После дополнительного отжига при 500 °C доля носителей p -типа уменьшается. Отсюда следует, что для получения CdS p -типа проводимости отжиг должен вестись по такому режиму, чтобы диффузия фосфора стала возможной, но на очень малые расстояния (порядка межатомных). Тогда фосфор и занимает позиции серы.

При более высоких температурах (временах) отжига начинаются, видимо, распад или предраспадные процессы перехода в стабильное состояние.

Создание высокой концентрации носителей вследствие пересыщения примесями целесообразно лишь тогда, когда условия последующей эксплуатации прибора не вызывают распада раствора.

Рассмотренные выше данные относятся к случаю имплантации при комнатной температуре и постимплантационному отжигу. Позднее было выявлено сильное влияние на характер структурных и фазовых изменений температуры имплантируемой подложки. Приведем в качестве примера результаты, полученные при имплантации в кремний германия (доза — $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергия — 106 кэВ) в интервале температур от комнатной до 500 °С. Постимплантационный отжиг проводили при 950 °С в течение 1 ч.

Температура подложки существенно влияет на структуру до и после отжига. Это влияние зависит от того, сформировался ли при имплантации аморфный слой или нет. Аморфный слой образовался в кремнии при температуре имплантации, лежащей в интервале от комнатной до 100 °С. Причем аморфный слой был толщиной 190 нм, ниже него располагался высокодефектный, но оставший-

ся монокристаллическим слой толщиной 150 нм. Разница между имплантацией при комнатной температуре и 100 °С заключалась лишь в том, что в первом случае толщина этих двух слоев была несколько больше. После отжига аморфный слой отсутствовал, но в поверхностном слое было обнаружено большое количество поверхностных дефектов, а в слое ниже бывшего аморфного их не оказалось.

В образцах, имплантированных при 200 °С и выше, аморфный слой непосредственно после имплантации не наблюдался, очевидно в результате отжига или рекристаллизации, протекающих в процессе имплантации. Радиационных повреждений в верхнем поверхностном слое также оказалось меньше и тем меньше, чем выше была температура подложки. При повышенных температурах подложки улучшалась кристалличность поверхностного слоя SiGe, в том числе не возникали так называемые FOR-дефекты, по-видимому, связанные с междоузлиями. Последние обычно наблюдаются при постимплантационном отжиге после имплантации при низких температурах: от комнатной до 100 °С.

Таким образом, имплантация в нагретую подложку существенно изменяет дефектность структуры при постимплантационном отжиге, а значит, и свойства имплантированного материала.

Контрольные вопросы и задачи к четвертому разделу

1. Какое время нужно для установления равновесной концентрации вакансий в безвакансионных монокристаллах кремния размером $10 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$, нагретых до температуры 1500 К? Один из монокристаллов — бездислокационный, второй — с $N_d = 10^4 \text{ см}^{-2}$. Энергия образования вакансий равна 2,5 эВ.
2. Каково влияние энергии образования комплексов точечных дефектов в кристалле кремния на характер температурной зависимости их концентрации?
3. Как повысить удельное электрическое сопротивление монокристаллического арсенида галлия, легированного теллуром до концентрации 10^{15} ат./см^3 ?
4. Приведите примеры преобразования в твердом теле дефектов одного типа в дефекты другого типа. Как это влияет на свойства твердого тела?
5. Почему краевые дислокации не могут перемещаться поперечным скольжением?
6. Расположите следующие вещества: Si, Ge, Te, GaAs, GaP, Fe, Al, GaSb, Cu — в ряд в порядке убывания величины барьера Пайерлса, энергии образования дефектов упаковки.
7. К цилиндрическому монокристаллу кремния с осью [100] диаметром 15 мм приложена вдоль направления [100] сила 500 Н. Рассчитайте максимальные касательные напряжения, возникающие в плоскостях скольжения монокристалла кремния.
8. Случайная граница переходит при миграции в специальную. Какие дефекты могут возникнуть на пройденном дислокацией участке кристалла?
9. На пластину кремния толщиной 500 мкм, ориентированную по плоскости (111), нанесен слой CdTe

- толщиной 50 мкм при температуре 1200 К. Определите знак и значение макронапряжений, возникающих в композиции непосредственно после нанесения слоя и при комнатной температуре.
- Кремний и германий приведены в соприкосновение и нагреты до температуры 1150 К в течение примерно 5 ч. Определите глубину взаимопроникновения. Укажите вещество, в котором образуются в результате диффузии сверхравновесные вакансии; оцените их концентрацию.
 - В пластине кремния, легированного бором в концентрации 10^{15} ат./см³, нужно за счет диффузии фосфора создать $p-n$ -переход на глубине 10 мкм. Диффузию фосфора ведут из постоянного источника с концентрацией фосфора 10^{19} ат./см³ при температуре 1300 К. Определите время создания $p-n$ -перехода.
 - Из монокристалла кремния вырезан куб объемом 1 см³. Плотность краевых дислокаций, расположенных параллельно ребрам куба, равна 10^5 см⁻². Определите количество центров рекомбинации, введенное этими дислокациями (предполагается, что центрами рекомбинации являются нарушенные химические связи, находящиеся на краю экстраполуслоек краевых дислокаций), если известно, что период решетки кремния $a_{Si} = 0,543$ нм.
 - Плотность краевых дислокаций в монокристалле кремния равна 10^3 см⁻². Монокристалл был нагрет до 1200 К, а затем охлажден до 300 К. На какое расстояние переместилась каждая дислокация, если в кристалле устанавливается равновесная (для 300 К) концентрация вакансий, а избыточные вакансии поглощаются дислокациями (энергия образования вакансий $\Delta H_v = 2,5$ эВ, период решетки кремния $a_{Si} = 0,543$ нм)?
 - Определите равновесную концентрацию вакансий при температурах 1000 и 1200 К в германии ($a_{Ge} = 0,56$ нм, $\Delta H_v = 2,0$ эВ) и в кремнии ($a_{Si} = 0,543$ нм, $E_g = 2,5$ эВ).
 - Выведите уравнение, описывающее температурную зависимость равновесной концентрации бивакансий в кристалле.
 - Постройте зонную диаграмму системы «кремний—вакуум» для случая, когда термодинамическая работа выхода электрона $\Phi = 1,1$ эВ, $T = 300$ К. Определите оптическую работу выхода электрона Φ_o .
 - Постройте зонную диаграмму системы «кремний (легированный сурьмой до концентрации 10^{18} ат./см³)—вакуум» при 300 К для случая, когда оптическая работа выхода электрона Φ_o равна величине, полученной в задаче 16. Определите термодинамическую работу выхода электрона Φ .
 - Постройте реконструированную структуру поверхности А (111) антимонида индия в предположении, что на поверхности образуются sp^2 -гибридные связи.
 - Рассчитайте концентрацию атомов теллура в поверхностном слое монокристалла антимонида индия, если концентрация теллура в объеме монокристалла равна 10^{18} ат./см³, а $\Gamma = 10^{14}$ ат./см².
 - Кремний легирован бором в концентрации $3 \cdot 10^{19}$ ат./см³. Определите на фазовой диаграмме, в каких пределах можно изменять с помощью термообработки концентрацию дырок в кремнии.
 - В нелегированный кремний и в кремний, легированный бором, диффундирует мышьяк. Рассмотрите, как влияет присутствие бора на скорость диффузии мышьяка и его диффузионный профиль.
 - Бездислокационный монокристалл кремния содержит микродефекты вакансионного типа в концентрации 10^8 ат./см³. Микродефект ограничен дислокационной петлей радиусом 10 мкм. Определите концентрацию вакансий, которую содержат эти микродефекты; сопоставьте ее с равновесной концентрацией вакансий в кремнии при $T = 1300$ К, если известно $\Delta H_v = 2,5$ эВ, $a_{Si} = 0,5428$ нм.
 - Определите положение уровня Ферми (E_F) при $T = 77$ и 300 К в кремнии, легированном фосфором в концентрации 10^{15} ат./см³, если известно, что $N_c = 2(2\pi m_e^* kT)^{3/2}/h^3$, $m_e^* = 1,05m_0$, $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $\Delta E_d = -0,044$ эВ (где E_d — энергия ионизации Р в Si).
 - Дайте определение слабо-, средне- и сильнолегированному полупроводнику; вырожденному полупроводнику. В каком из перечисленных типов полупроводников возможен эффект Бурштейна—Мосса? Дайте объяснение физических причин этого эффекта.
 - Дайте определение изовалентной добавки в полупроводнике. Приведите примеры изовалентных добавок в элементарных алмазоподобных полупроводниках и в соединениях типа $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$. В каких случаях полупроводник легируют изовалентными добавками?
 - Дайте физическое обоснование критерия Франка. Оцените возможность распада дислокаций единичной мощности ($b_1 = a\sqrt{2}/2$) в кристалле со структурой алмаза на две частичные дислокации (вектор $b_2 = a\sqrt{6}/6$).
 - Дайте определение термодинамической работе выхода электрона Φ . Объясните, с чем связано различие в величинах Φ для полярных кристаллографических плоскостей А(111) и В(111) арсенида галлия. Рассмотрите связь Φ с поверхностными явлениями в полупроводниках.
 - Монокристалл кремния легирован бором (концентрация бора 10^{16} ат./см³) и при $T = 300$ К является

- монокристаллом p -типа. Определите концентрацию мышьяка, которую следует ввести в монокристалл с тем, чтобы он стал монокристаллом n -типа, а удельное сопротивление его (при $T = 300$ К) возросло в 5 раз по сравнению с исходным монокристаллом p -типа, если известно, что $\Delta E_B = +0,04$ эВ, $\Delta E_{As} = -0,04$ эВ, $\mu_p = 450$ см²/(В · с), $\mu_n = 1350$ см²/(В · с).
29. Определить равновесную концентрацию вакансий в монокристалле кремния при температуре 300 К и при температуре 1570 К, если известно, что энергия образования вакансий $\Delta H_v = 2,5$ эВ, период элементарной ячейки в кремнии при 300 К равен $a = 0,5428$ нм, при $T > 300$ К — $a = [0,5428 + 7 \cdot 10^{-6}(T - 300)0,5428]$ (в нм), $\exp \Delta S/k = 1$.
 30. Определить при 300 К концентрацию дырок (неосновных носителей заряда) в монокристалле арсенида галлия n -типа, легированном теллуром (донорная добавка) в концентрации 10^{13} ат./см³, если известно, что $E_{g(GaAs)} = 1,43$ эВ, $\Delta E_{Te} = 0,01$ эВ, $m_e^* = 0,07m_0$.
 31. Дайте определение мелкой и глубокой примеси в полупроводнике. Приведите примеры подобных примесей в $A^{III}B^V$. В каких случаях полупроводники легируют глубокими примесями? Приведите примеры.
 32. Рассмотрите влияние акцепторной добавки на растворимость в полупроводнике донорной добавки. Рассмотрение проведите с использованием квазихимических реакций.
 33. Рассмотрите в качестве примера реактивной диффузии (диффузия, сопровождаемая фазовыми превращениями) диффузию сурьмы в индий (система In—Sb содержит одно стойкое соединение InSb с небольшой областью гомогенности).
 34. Монокристалл арсенида галлия легирован цинком в концентрации $5 \cdot 10^{16}$ ат./см³, энергия ионизации цинка в арсениде галлия равна 0,01 эВ. Определите концентрацию неосновных носителей заряда при $T = 300$ и 500 К, если известно, что $m_h^* = 0,48m_0$, $m_e^* = 0,067m_0$, $E_{g(GaAs)} = 1,45$ эВ.
 35. Рассмотрите зависимость размеров примесных атмосфер на дислокациях (атмосфер Коттрелла) от температуры.
 36. Рассмотрите строение двумерных дефектов в твердом теле, в том числе малоугловых границ (МУГ) наклона и кручения. Определите угол (θ) разориентировки, созданной МУГ наклона, в монокристалле GaAs. Плотность дислокаций в МУГ равна 10^6 см⁻¹, МУГ построена из дислокаций единичной мощности, период решетки GaAs $a_{GaAs} = 0,5653$ нм.
 37. Монокристалл кремния легирован бором в концентрации 10^{16} ат./см³. Энергия ионизации бора в кремнии равна 0,045 эВ. Определите концентрацию неосновных носителей заряда при $T = 77$ и 300 К, если известно, что $m_h^* = 0,56m_0$, $m_e^* = 1,04m_0$, $E_{g(Si)} = 1,1$ эВ.
 38. Рассмотрите (качественно), от каких параметров материала и дислокаций зависит величина напряжения Пайерлса. Рассмотрите процесс скольжения дислокаций (в том числе скольжения с двойными термическими перегибами).
 39. Монокристалл кремния представляет собой цилиндр, ось которого расположена в $\langle 110 \rangle$. Монокристалл содержит краевые дислокации единичной мощности, расположенные параллельно оси цилиндра. Плотность дислокаций 10^2 см⁻². В монокристалле закалкой от высоких температур создана избыточная (против равновесной) концентрация вакансий; относительное пересыщение вакансий при 600 К составляло 10^7 . Монокристалл выдерживается при температуре 600 К до установления равновесной концентрации вакансий за счет равномерного поглощения избыточных вакансий всеми дислокациями. Оцените на какую величину переползает каждая дислокация, если известно, что $\Delta H_v = 2,5$ эВ, $\exp \Delta S/k = 1$, $a = 0,5428$ нм.
 40. Рассмотрите особенности строения и физические свойства полярных поверхностей $A\{111\}$ и $B\{111\}$ соединений $A^{III}B^V$.
 41. Рассмотрите строение дислокаций единичной мощности в полупроводниках со структурой алмаза и влияние их на электрические свойства кристалла (концентрацию и подвижность основных носителей заряда, время жизни неосновных носителей заряда).
 42. Рассмотрите состояние и поведение элементов, расположенных в B -подгруппах Периодической системы, в соединениях типа $A^{III}B^V$ на примере поведения элементов IV периода в арсениде галлия.
 43. Дайте определение изопериодным твердым растворам. Приведите примеры физико-химических систем, в которых образуются изопериодные твердые растворы.
 44. Назовите пары полупроводниковых фаз, в которых при взаимной диффузии может быть реализован эффект Киркендалла.
 45. Легированный монокристалл Ge p -типа содержит при $T = 300$ К $p = 10^{16}$ см⁻³. В монокристалл введены вакансии в концентрации $2 \cdot 10^{16}$ ат./см³; вакансии создают акцепторный уровень $\Delta E_a = 0,15$ эВ. Как изменится положение уровня Ферми после введения вакансий при $T = 300$ К?

Раздел пятый

Фазовые и структурные изменения при кристаллизации, пластической деформации, получение поликристаллических пленок, эпитаксиальных и аморфных слоев и их композиций

Глава 18

Основные положения общей теории образования фаз

Глава 19

Кристаллизация полупроводников и диэлектриков из расплавов и растворов

Глава 20

Макронапряжения и пластическая деформация в слитках и эпитаксиальных композициях

Глава 21

Термическая обработка

Глава 22

Эпитаксиальные слои, поликристаллические и аморфные пленки

Рассмотрены термодинамика и кинетика фазовых переходов I и II рода, в том числе процессов кристаллизации полупроводников, полиморфных превращений в полупроводниках и металлах, распада пересыщенных твердых растворов на основе полупроводников и упорядочения твердых растворов.

В процессе получения монокристаллов, поликристаллических и аморфных материалов электронной техники, эпитаксиальных и вообще многослойных композиций на их основе возникают упругие макронапряжения. Их релаксация при нагреве часто приводит к образованию дислокаций и пластической деформации. Технология изготовления изделий электронной техники всегда включает в себя также операции нагрева и охлаждения по разным режимам (термическую обработку). Все это существенно влияет на структуру и свойства. Роль этих воздействий рассмотрена в этом разделе.

Глава 18

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ
ОБЩЕЙ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ

В термодинамической системе при нарушении условий фазового равновесия (см. гл. 8) получают развитие фазовые превращения, направленные на достижение системой нового фазового равновесия, т. е. такого состояния системы, когда химические потенциалы i -го компонента μ_i во всех фазах будут равны.

Фазовые превращения (или фазовые переходы) могут быть связаны и с изменениями состава фаз, и с появлением новых фаз. При фазовых переходах термодинамические потенциалы фаз и системы в целом изменяются плавно, а их производные — скачкообразно.

Термодинамически фазовые переходы можно разделить на фазовые переходы I и II рода. В результате фазовых переходов I рода скачком изменяются первые производные термодинамических потенциалов по интенсивным параметрам системы (температуре T или давлению P):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S,$$

где S — энтропия; V — объем; F — свободная энергия фазы.

В результате фазовых переходов II рода скачком изменяются вторые производные термодинамических потенциалов по интенсивным параметрам системы:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T}; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T;$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T}.$$

Переходы I рода реализуются как при переходе термодинамической системы из од-

ного агрегатного состояния в другое, так и в пределах одного агрегатного состояния, фазовые переходы II рода — только в пределах одного агрегатного состояния термодинамической системы.

Приведем примеры фазовых переходов I рода:

а) при переходе термодинамической системы из одного агрегатного состояния в другое: кристаллизация (переход жидкой фазы в твердую фазу); плавление (переход твердой фазы в жидкую фазу); конденсация (переход газообразной фазы в твердую или жидкую фазу); возгонка (переход твердой фазы в газообразную фазу); эвтектическое, перитектическое и монотектическое превращения;

б) при нахождении термодинамической системы в одном агрегатном состоянии: эвтектоидное, перитектоидное и полиморфное превращения; распад пересыщенных твердых растворов; распад (расслоение) жидких растворов; упорядочение твердых растворов (в тех случаях, когда оно приводит к образованию соединения); мартенситное превращение твердых растворов¹.

Фазовые переходы сопровождаются конфигурационными и неконфигурационными эффектами.

В результате фазового перехода заметным образом изменяются параметры атомной и электронной подсистем фазы, участвующей в нем.

В случае фазовых переходов I рода значительно изменяются параметры химической связи, а в ряде случаев и природа связи. Так, например, расплавы ряда элементарных полупроводников (см. подробнее гл. 3) обладают металлическими свойствами, т. е. при плавлении ковалентные связи (или преимуществен-

¹ В связи с тем, что в ходе мартенситного превращения реализуется фазовый переход, приводящий к стабильному, но неравновесному состоянию фазы, мартенситное превращение условно относим к фазовым переходам I рода.

но ковалентные) этих полупроводников заменяются (полностью или частично) металлическими.

Пример фазового перехода II рода — процесс упорядочения твердого раствора, который приводит к перераспределению атомов по узлам кристаллической решетки, т. е. к изменению коэффициента дальнего порядка раствора.

В принципе фазовые переходы как I, так и II рода являются обратимыми.

Рассмотрим подробнее фазовые переходы I рода, связанные с образованием новой фазы: сначала термодинамику этих переходов, а затем и кинетику. Процесс идет с образованием зародышей новой фазы, при этом изменение свободной энергии ΔF образующейся фазы равно

$$\Delta F = -\Delta F_v + \Delta F_s + \Delta F_e, \quad (18.1)$$

где ΔF_v — изменение свободной энергии объема фазы; ΔF_s — изменение свободной энергии, обусловленное образованием поверхности фазы; ΔF_e — изменение свободной энергии, обусловленное упругими напряжениями, вызванными искажением в расположении атомов в фазе, которое связано с протеканием фазового перехода. Составляющую ΔF_e , как правило, следует учитывать только при фазовых переходах, протекающих в твердом состоянии.

Фазовый переход I рода реализуется тогда, когда существует следующее неравенство:

$$|\Delta F_v| > |\Delta F_s| + |\Delta F_e|. \quad (18.2)$$

Однако на начальных стадиях процесса фазового перехода I рода во многих случаях возможна реализация неравенства

$$|\Delta F_v| < |\Delta F_s| + |\Delta F_e|. \quad (18.3)$$

В этих случаях процесс идет с образованием критических зародышей или зародышей критических размеров r^* .

Зависимость ΔF от объема (радиуса) зародыша твердой фазы, образующейся при постоянной температуре, показана на рис. 18.1.

Критический зародыш новой фазы характеризуется тем, что при его образовании

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial V} = 0 \text{ или } \frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} = 0. \quad (18.4)$$

После достижения зародышем критического размера его дальнейший рост (рост сверхкритического зародыша) идет с уменьшением ΔF и, следовательно, является термодинамически поощряемым. В то же время рост зародышей новой фазы докритического размера происходит с увеличением ΔF и может развиваться как флуктуационный процесс. Таким образом, в этом случае можно выделить две стадии процесса: рост зародышей новой фазы докритического размера и рост критических и сверхкритических зародышей. В тех случаях, когда на начальных стадиях процесса фазового перехода реализуется неравенство (18.2), процесс образования новой фазы не требует формирования критических зародышей и поэтому при любых размерах зародышей новой фазы является термодинамически поощряемым, и в нем отсутствует флуктуационная стадия процесса.

Следовательно, фазовые переходы I рода можно разделить на процессы, связанные с образованием критических зародышей новой фазы, и процессы, которые протекают без формирования критических зародышей. Последние получили название **спинодальных**. Например, в ряде случаев распад пересыщенных твердых растворов протекает как спинодальный распад.

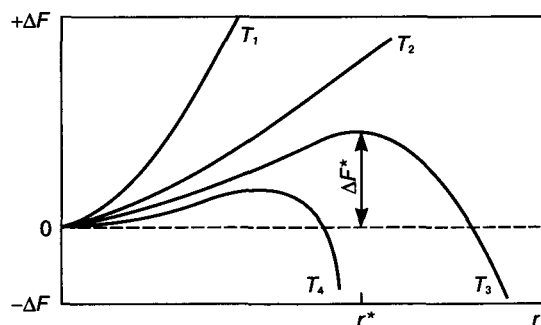


Рис. 18.1. Зависимости изменения свободной энергии ΔF системы от размера зародыша r вновь образующейся фазы при различных температурах: $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$, при этом T_1 и T_2 больше, а T_3 и T_4 меньше равновесной температуры фазового перехода. ΔF^* — работа образования критического зародыша

§ 1. Образование зародышей новой фазы

Рассмотрим основные параметры, определяющие условия фазового превращения, на примере кристаллизации из жидкой фазы. Процесс кристаллизации является фазовым переходом I рода.

Гомогенное образование зародышей новой фазы. Образование зародыша называют **гомогенным**, если он возникает в объеме исходной фазы и вся его поверхность формируется заново.

Изменение свободной энергии системы в зависимости от температуры в случае кристаллизации показано на рис. 18.2. При равновесной температуре кристаллизации (или плавления) $T_{р.кр}$ свободные энергии жидкой и твердой фаз равны, при $T < T_{р.кр}$ меньше свободная энергия твердой фазы, при $T > T_{р.кр}$ — жидкой.

С учетом поверхностной энергии для случая кристаллизации

$$\Delta F = -\Delta F_v + \Delta F_s. \quad (18.5)$$

Если в жидкой фазе появится зародыш твердой фазы объемом V , площадью поверхности s и поверхностным натяжением на границе с жидкой фазой $\sigma_{тв-ж}$, то

$$\begin{aligned} \Delta F_v &= -(F_{ж} - F_{тв})V = \\ &= -[(U_{ж} - U_{тв}) - T_{п}(S_{ж} - S_{тв})]V = \\ &= -\left(Q_{кр} - \frac{T_{п}Q_{кр}}{T_{р.кр}}\right)V = -Q_{кр}V\left(1 - \frac{T_{п}}{T_{р.кр}}\right) = \\ &= -Q_{кр}V \frac{T_{р.кр} - T_{п}}{T_{р.кр}} = -Q_{кр}V \frac{\Delta T_-}{T_{р.кр}}; \end{aligned} \quad (18.6)$$

$$\Delta F_s = \sigma_{тв-ж}s = \sigma_{тв-ж}K_1V^{2/3}, \quad (18.7)$$

где $U_{ж}$, $S_{ж}$, $F_{ж}$ — полная энергия, энтропия и свободная энергия жидкой фазы единичного

объема; $U_{тв}$, $S_{тв}$, $F_{тв}$ — полная энергия, энтропия и свободная энергия твердой фазы единичного объема; $T_{п}$ — температура фазового перехода; ΔT_- — переохлаждение расплава ниже $T_{р.кр}$; s — площадь поверхности зародыша; K_1 — коэффициент формы, связывающий величины s и V ($s = K_1V^{2/3}$).

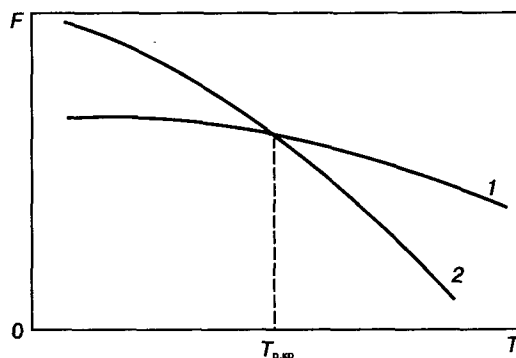


Рис. 18.2. Изменение свободной энергии F твердой (1) и жидкой (2) фаз в зависимости от изменения температуры

Следовательно, подставляя в (18.5) ΔF_v и ΔF_s из уравнений (18.6) и (18.7), получаем

$$\Delta F = -QV \frac{\Delta T_-}{T_{р.кр}} + \sigma_{тв-ж}K_1V^{2/3}. \quad (18.8)$$

Учитывая условия возникновения зародышей критических размеров (критических зародышей) (18.4), можно записать

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial V} = -Q_{кр} \frac{\Delta T_-}{T_{р.кр}} + \frac{2}{3}K_1\sigma_{тв-ж}V^{-1/3} = 0, \quad (18.9)$$

где V^* — объем зародыша критических размеров (или критического зародыша).

Из (18.9) следует, что

$$V^{*1/3} = \frac{2}{3}\sigma_{тв-ж} \frac{T_{р.кр}K_1}{Q_{кр}\Delta T_-}. \quad (18.10)$$

Из формулы (18.10) можно получить уравнение, описывающее линейные размеры критического зародыша, например радиус критического зародыша:

$$r^* = \frac{2}{3}\sigma_{тв-ж} \frac{K_1}{K_2} \frac{T_{р.кр}}{Q_{кр}\Delta T_-}; \quad (18.11)$$

здесь K_2 — коэффициент формы, связывающий r и $V^{1/3}$ ($r = K_2V^{1/3}$).

В случае, когда критический зародыш представляет собой сферу,

$$r^* = 2\sigma_{\text{тв-ж}} \frac{T_{\text{р.кр}}}{Q_{\text{кр}} \Delta T_-} \quad (18.12)$$

Для ряда расплавов, обладающих металлическими свойствами, было показано, что в небольших объемах¹ максимальное значение переохлаждения ниже температуры кристаллизации может достигать $\sim 0,2T_{\text{р.кр}}$ (например, для германия — 240 К). В этом случае размер критического зародыша кристаллической фазы согласно уравнению (18.12) равен

$$r^* = 2\sigma_{\text{тв-ж}} \frac{T_{\text{р.кр}}}{0,2Q_{\text{кр}} T_{\text{р.кр}}} = \frac{10\sigma_{\text{тв-ж}}}{Q_{\text{кр}}} \quad (18.13)$$

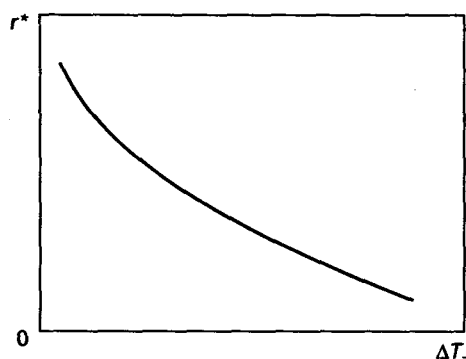


Рис. 18.3. Зависимость размера критического зародыша r^* твердой фазы от величины переохлаждения ΔT_- расплава

На рис. 18.3 представлена графическая зависимость r^* твердой фазы от переохлаждения. Очевидно, что размер (радиус или объем) критического зародыша уменьшается с увеличением переохлаждения расплава. Уменьшение поверхностного натяжения на границе раздела зародыш—расплав ($\sigma_{\text{тв-ж}}$), например, путем легирования расплава поверхностно-активными добавками также приводит к уменьшению размеров критического зародыша. Рассмотрим в качестве примера оценку размеров критических зародышей в случае кристаллизации расплава германия при различных величинах переохлаждения: $\Delta T_- = 0,2T_{\text{р.кр}}$ (т. е. $\Delta T_- = 240$ К) и $\Delta T_- = 100$ К. Известно, что $\sigma_{\text{тв-ж}}(\text{Ge}) = 181 \cdot 10^{-7}$ Дж/см² =

$= 432,3 \cdot 10^{-8}$ кал/см²; $Q_{\text{кр}}(\text{Ge}) = 587,85$ кал/см³; $T_{\text{р.кр}}(\text{Ge}) = 1213$ К; $a(\text{Ge}) = 0,5657$ нм (при $T = 300$ К).

Для упрощения решения полагаем, что критический зародыш представляет собой сферу и $\sigma_{\text{тв-ж}}$ не зависит от кривизны поверхности зародыша.

Оценку размеров критических зародышей для $\Delta T_- = 0,2T_{\text{р.кр}}$ проведем по уравнению (18.13): $r^* = 10 \cdot 432,3 \cdot 10^{-8} / 587,85 = 7,35 \cdot 10^{-8}$ см = 0,735 нм, следовательно, $V^* = (4/3)\pi r^{*3} = 1,664$ нм³.

Можно определить число атомов в критическом зародыше, учитывая, что КТР германия равен $\alpha(\text{Ge}) = 6,69 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Период решетки кристалла германия при температуре кристаллизации составляет

$$a_{1213 \text{ К}} = a_{300 \text{ К}} + \alpha a_{300 \text{ К}}(1213 - 300) =$$

$$= 0,5657 + 6,69 \cdot 10^{-6} \cdot 0,5657 \cdot 913 = 0,569155 \text{ нм.}$$

Определим объем элементарной ячейки германия при температуре кристаллизации: $V_{1213 \text{ К}} = a^3 = 0,18437$ нм³.

Число элементарных ячеек, содержащихся в критическом зародыше, равно $N_{\text{яч}} = V^* / V_{1213 \text{ К}} = 1,664 / 0,18437 = 9,025$, а число атомов, находящихся в критическом зародыше, составляет $N_{\text{ат}}^* = 8N_{\text{яч}} = 8 \cdot 9,025 \approx 72$ ат.

Оценку для $\Delta T_- = 100$ К проведем по уравнению (18.12):

$$r^* = 2 \frac{181 \cdot 432,3 \cdot 10^{-8} \cdot 1213}{587,85 \cdot 100} = 0,784 \text{ нм;}$$

$$V^* = 23,7732 \text{ нм}^3;$$

$$N_{\text{яч}} = \frac{23,7732}{0,18437} = \frac{23,7732}{0,18437} = 128,94;$$

$$N_{\text{ат}}^* = 8 \cdot 128,9 \approx 1032 \text{ ат.}$$

Таким образом, в случае гомогенного образования критических зародышей при кристаллизации германия (даже при больших переохлаждениях) они содержат большое количество атомов.

¹ Объем расплава составляет примерно несколько кубических миллиметров.

Формирование критического зародыша проходит с затратой энергии, поэтому целесообразно ввести представление о работе образования критического зародыша ΔF^* , которая равна изменению свободной энергии системы при образовании критического зародыша. Получим уравнение, связывающее ΔF^* с параметрами системы. Для этого умножим левую и правую части уравнения (18.9) на V^* :

$$-Q_{кр} V^* \frac{\Delta T_-}{T_{р.кр}} + \frac{2}{3} K_1 V^{*2/3} \sigma_{тв-ж} = 0. \quad (18.14)$$

Откуда

$$Q_{кр} V^* \frac{\Delta T_-}{T_{р.кр}} = \frac{2}{3} K_1 V^{*2/3} \sigma_{тв-ж}. \quad (18.15)$$

С учетом (18.8) и (18.15) запишем уравнение для работы образования зародыша критического размера:

$$\begin{aligned} \Delta F^* &= -Q_{кр} V^* \frac{\Delta T_-}{T_{р.кр}} + \sigma_{тв-ж} K_1 V^{*2/3} = \\ &= -\frac{2}{3} K_1 V^{*2/3} \sigma_{тв-ж} + \sigma_{тв-ж} K_1 V^{*2/3} = \\ &= \frac{1}{3} K_1 \sigma_{тв-ж} V^{*2/3}. \end{aligned} \quad (18.16)$$

Следовательно, работа образования зародыша критического размера равна одной трети его поверхностной энергии, и в случае, если критический зародыш представляет собой многогранник, поверхности которого обладают разными значениями $\sigma_{тв-ж}$, ΔF^* можно описать следующим уравнением:

$$\Delta F^* = \frac{1}{3} \sum_i \sigma_{тв-ж_i} V_i^{*2/3} K_{L_i}, \quad (18.17)$$

где i — число поверхностей твердой фазы, обладающих разными $\sigma_{тв-ж}$; в случае ограниченного монокристаллического зародыша величина i характеризует число кристаллографических плоскостей, образующих внешнюю поверхность критического зародыша.

Уравнения для определения V^* , r^* и ΔF^* выведены для случая кристаллизации, при этом не учитывали ΔF_e , однако при рассмот-

рении твердофазных превращений эту величину необходимо учитывать.

Уравнения, аналогичные выведенному для случая кристаллизации (18.12), могут быть получены и для других фазовых превращений, в частности для конденсации из пара или выделения из пересыщенных твердых растворов. Томсон установил, что давление насыщенного пара в пространстве над каплей и размер капли связаны соотношением

$$\ln \frac{P_r}{P_R} = 2 \frac{\sigma_{ж-п} M}{R_0 T \rho} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right), \quad (18.18)$$

где P_r — давление насыщенного пара в пространстве над малой каплей радиуса r ; P_R — то же, для большой капли радиуса R ; ρ — плотность жидкости; R_0 — газовая постоянная; $\sigma_{ж-п}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость—пар; M — молекулярная масса вещества.

Для плоской поверхности жидкой фазы ($R \rightarrow \infty$) уравнение Томсона принимает вид

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = 2 \frac{\sigma_{ж-п} M}{R_0 T \rho} \frac{1}{r}. \quad (18.19)$$

Отсюда критический размер жидкой капли при конденсации пересыщенного пара равен

$$r^* = 2 \frac{\sigma_{ж-п} M}{R_0 T \rho} \ln \frac{P_\infty}{P_r}. \quad (18.20)$$

Из выражений (18.18)—(18.20) следует, что давление насыщенного пара в пространстве не является постоянной величиной для данного вещества и зависит от размеров образующейся при конденсации капли. Для капель малого размера (большой кривизны), у которых велика доля поверхностных атомов с относительно слабыми межатомными связями, давление насыщенного пара зависит от размера капель и увеличивается с уменьшением этих размеров. Поэтому если при конденсации флуктуационно возникают капли разных размеров, то по отношению к малым каплям пространство может оказаться ненасыщенным, а по отношению к крупным — пересыщенным. В итоге малые капли будут испаряться, а на больших произойдет дальнейшая конденсация.

С. Т. Конобеевский показал, что уравнение, аналогичное (18.18), с известным приближением можно использовать для описания фазовых превращений, связанных с распадом пересыщенных растворов. Если вместо давления насыщенного пара P_r и P_∞ ввести понятие о предельной концентрации раствора (твердого или жидкого), находящегося в равновесии с кристаллами (частицами) второй фазы малого и большого радиуса кривизны, то выражение (18.19) примет вид

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = 2 \frac{\sigma M}{R_0 T \rho} \frac{1}{r}, \quad (18.21)$$

откуда

$$r^* = 2 \frac{\sigma M}{R_0 T \rho} \ln \frac{C_\infty}{C_r}. \quad (18.22)$$

Как и в случае конденсации из пара, уравнение (18.22) показывает, что предельная концентрация C_r раствора (жидкого или твердого), равновесного с частицами второй фазы, является функцией размера частицы: в области малых частиц значение C_r тем больше, чем меньше r . Величина C_∞ — это предельная концентрация твердого раствора, равновесного с частицами крупных размеров, т. е. такими частицами, дальнейший рост которых не сопровождается изменением их свойств (они

равны свойствам макрофазы). Линии предельной растворимости, приводимые на диаграммах фазовых равновесий, соответствуют равновесию раствора предельной концентрации C_∞ с частицами второй фазы, при этом частицы второй фазы обладают большими (в атомных масштабах) размерами ($r_{кр}$). Если при распаде пересыщенного раствора по тем или иным причинам возникнут частицы малых размеров ($r_{мел}$), то предельные концентрации раствора, находящегося в равновесии с этими частицами, будут смещены в сторону более высоких концентраций (рис. 18.4). Это обстоятельство играет весьма важную роль на ранних стадиях распада пересыщенных твердых растворов и также в процессах **коагуляции** (укрупнения) частиц второй фазы при длительных отжигах, в процессах **старения**¹.

Во время выдержек при старении мелкие частицы второй фазы растворяются, при этом раствор становится еще более пересыщенным относительно крупных частиц второй фазы. Избыточные атомы растворенного компонента будут диффундировать в решетке раствора в направлении к этим частицам и выделяться на них. Следовательно, коагуляция реализуется через растворение малых частиц, диффузию растворенных атомов к крупным частицам и выделение на этих крупных частицах.

Аналогичный эффект наблюдается и в том случае, если старение происходит в две стадии — при двух различных температурах. Если для системы, показанной на рис. 18.4, сплав X резко охладить из однофазной области и затем подвергнуть старению вначале при температуре T_1 , затем при T_2 , то для частиц, выделившихся при T_1 , раствор при T_2 может оказаться ненасыщенным, и эти частицы начнут растворяться. В то же время частицы больших размеров станут укрупняться.

Как было отмечено выше, образование зародышей критического размера, связанное с затратой энергии, обеспечивается энергетическими флуктуациями. Вероятность таких флуктуаций равна

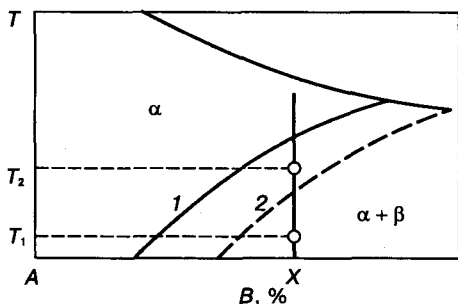


Рис. 18.4. Растворимость компонента B в компоненте A (или кривая растворимости твердого раствора α) в зависимости от размеров зародышей β -твердого раствора: 1, 2 — кривые растворимости для крупных (1) и мелких (2) частиц α -твердого раствора

¹ Под процессом старения понимаем процесс низкотемпературного отжига закаленного пересыщенного твердого раствора; в ходе старения начинается распад пересыщенного раствора и изменяются его физические свойства (образец «старее»).

$$W = K_0 \exp \left(-\frac{\Delta F^*}{kT} \right), \quad (18.23)$$

где k — постоянная Больцмана; K_0 — коэффициент пропорциональности.

Чтобы выразить ΔF^* через основные параметры, характеризующие работу образования критического зародыша, подставим в выражение (18.16) значение r^* из (18.12). Тогда для критического зародыша сферической формы уравнение для работы его образования будет иметь следующий вид:

$$\Delta F^* = \frac{1}{3} \sigma_{\text{тв-ж}} s = \frac{16}{3} \pi \sigma_{\text{тв-ж}}^3 \frac{T_{\text{р.кр}}^2}{(Q_{\text{кр}} \Delta T_-)^2}. \quad (18.24)$$

Отсюда вероятность энергетических флуктуаций, обеспечивающих образование критического зародыша при кристаллизации из переохлажденного расплава, можно представить как

$$\begin{aligned} W &= K_0 \exp \left(-\frac{16}{3} \pi \sigma_{\text{тв-ж}}^3 \frac{T_{\text{р.кр}}^2}{Q_{\text{кр}}^2 \Delta T_-^2} \frac{1}{kT} \right) = \\ &= K_0 \exp \left(-K_1^* \sigma_{\text{тв-ж}}^3 \frac{1}{T \Delta T_-^2} \right), \end{aligned} \quad (18.25)$$

где K_1^* — константа.

Аналогичный вид имеют выражения для случаев конденсации из пересыщенного пара и выделений из пересыщенного раствора.

Подчеркнем, что в уравнениях (18.24) и (18.25) ΔF^* и W соответственно пропорциональны поверхностному натяжению в третьей степени.

Из уравнения (18.25) видно, что вероятность возникновения зародышей критического размера растет с переохлаждением расплава (пересыщением раствора или пара). В то же время с ростом переохлаждения понижаются подвижность атомов и вероятность энергетических флуктуаций. Иначе говоря, помимо термодинамического фактора на скорость зарождения должен влиять еще и кинетический фактор.

Последний учитывается с помощью множителя $\exp [-E_{\text{акт}}/(kT)]$, где $E_{\text{акт}}$ — энергия

активации процесса, контролирующего подвижность атомов. Исходя из этого скорость образования n зародышей критического размера в общем виде равна

$$n = K \exp \left(-\frac{E_{\text{акт}}}{kT} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta F^*}{kT} \right), \quad (18.26)$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Зависимость n от переохлаждения имеет вид кривой с максимумом.

Как было отмечено ранее, ΔT_- при гомогенной кристаллизации расплавов малого объема может быть большой величиной и составлять $\sim 0,2T_{\text{р.кр}}$. Расчеты показывают, что и при конденсации из паровой фазы высокой чистоты для начала гомогенного зарождения необходимо значительное пересыщение.

Однако в действительности гомогенное зародышеобразование при кристаллизации или при конденсации во многих случаях не реализуется из-за недостаточной чистоты среды кристаллизации (или конденсации); в этих случаях не удастся получить больших величин переохлаждения или пересыщения. Параметром, с помощью которого можно существенно влиять на размеры критического зародыша, является σ .

Воздействовать на размеры критического зародыша, изменяя значение σ , можно двумя способами: введением специальных примесей, изменяющих значение σ , и созданием готовых поверхностей раздела, на которых могло бы идти фазовое превращение. Последний случай принято называть **гетерогенным образованием зародышей** новой фазы. Рассмотрим оба способа.

Введение поверхностно-активных примесей. Поверхностно-активные примеси, адсорбируясь в поверхностных слоях фазы, в которой они растворены, снижают ее поверхностную энергию и соответственно работу образования зародыша новой фазы. Как правило, это примеси с меньшей, чем у растворителя, прочностью межатомных связей: в кремнии, германии, арсениде галлия, антимониде индия поверхностно-активными являются в большинстве случаев примеси замещения, обладающие донорными свойствами.

Влияние готовых поверхностей раздела на образование критических зародышей (гетерогенное зародышеобразование). Готовые поверхности раздела играют роль подложек для вновь формирующейся фазы и в случае фазового перехода I рода, связанного с образованием критических зародышей новой фазы, понижают работу их образования ΔF^* и тем самым как бы «облегчают» фазовые превращения (кристаллизацию на затравочных кристаллах при выращивании монокристаллов, эпитаксиальную кристаллизацию на подложках, образование кристаллов на нерастворенных в расплаве твердых частицах, предпочтительное образование частиц новых фаз на границах зерен в поликристалле и др.). К гетерогенным превращениям фактически относятся и все случаи роста зародышей новой фазы, возникших гомогенно.

Эффективность влияния готовых поверхностей раздела тем больше, чем меньше поверхностная энергия на границе раздела фаз «подложка—образующаяся новая фаза». Рассмотрим это на примере конденсации пара (п) с образованием капли (ж) на плоской стенке (тв), показанном на рис. 18.5.

Примем следующие обозначения: R — радиус кривизны равновесной капли (новой фазы); θ — краевой угол смачивания на стенке; $\sigma_{п-тв}$, $\sigma_{п-ж}$, $\sigma_{тв-ж}$ — поверхностное натяжение на границах «пар—стенка», «пар—капля» и «стенка—капля» соответственно.

Изменение свободной энергии при образовании равновесной капли на стенке (работа образования капли), согласно (18.17), равно

$$\begin{aligned} \Delta F_{ж-тв}^* &= \frac{1}{3} \sum_i \sigma_i s_i = \\ &= \frac{1}{3} [2\pi R^2 \sigma_{п-ж} (1 - \cos \theta) + \\ &+ \pi R^2 \sigma_{тв-ж} \sin^2 \theta - \pi R^2 \sigma_{п-тв} \sin^2 \theta] = \\ &= \frac{1}{3} [2\pi R^2 \sigma_{п-ж} (1 - \cos \theta) + \\ &+ \pi R^2 (\sigma_{п-тв} - \sigma_{тв-ж}) \sin^2 \theta], \end{aligned} \quad (18.27)$$

где $2\pi R^2 (1 - \cos \theta)$ — площадь поверхности шарового сегмента, соответствующего углу θ ; $\pi R^2 \sin^2 \theta$ — площадь соприкосновения капли со стенкой.

Согласно теории капиллярности, угол θ определяют из условия равновесия сил, вызванных поверхностным натяжением, и действующих вдоль трех поверхностей раздела (уравнение Лапласа). Применительно к рассматриваемому случаю

$$\sigma_{п-тв} = \sigma_{п-ж} \cos \theta + \sigma_{тв-ж}. \quad (18.28)$$

Тогда (на основании (18.27) и с учетом (18.28)) можно записать

$$\begin{aligned} \Delta F_{ж-тв}^* &= \\ &= \frac{1}{3} \pi R^2 [2 - 2 \cos \theta + \sin^2 \theta \cdot \cos \theta] \sigma_{п-ж}. \end{aligned} \quad (18.29)$$

При образовании капли в отсутствие стенки изменение свободной энергии равно

$$\Delta F^* = \frac{4}{3} \pi R^2 \sigma_{п-ж}.$$

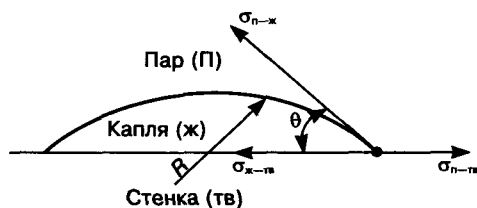


Рис. 18.5. Конденсация пара на готовой поверхности раздела (на «стенке»)

Роль стенки можно оценить из отношения

$$\frac{\Delta F_{ж-тв}^*}{\Delta F^*} = \frac{2 - 2 \cos \theta + \sin^2 \theta \cdot \cos \theta}{4}. \quad (18.30)$$

Отсюда следуют два крайних случая:

I. $\theta = 180^\circ$ (*полная несмачиваемость* каплей стенки, т. е. отсутствие заметного межатомного сцепления между атомами стенки и капли), при котором $\Delta F_{ж-тв}^* / \Delta F^* = 1$. Это означает, что наличие стенки не влияет на условия фазового превращения.

II. $\theta \rightarrow 0$ (*полное смачивание*). При этом $\sigma_{тв-ж} \rightarrow 0$, и, следовательно, силы межатомного взаимодействия велики ($\Delta F_{ж-тв}^* / \Delta F^* \rightarrow 0$),

е. получается максимальный выигрыш в работе образования зародыша: $\Delta F_{\text{ж-тв}}^* \rightarrow 0$. Однако и в этом случае относительно небольшая атракта энергии необходима. Образование зародыша новой фазы на стенке (подложке) представляет собой по существу рост кристалла вследствие присоединения двухмерных зародышей, что также требует затраты энергии (см. ниже).

III. $0 < \theta < 180^\circ$ — промежуточный и наиболее распространенный случай. Он всегда энергетически выгоднее, чем гомогенное зародышеобразование, и тем выгоднее, чем меньше значение $\sigma_{\text{тв-ж}}$.

Готовые поверхности раздела уменьшают переохлаждение расплава (жидкого раствора). Такая роль «стенки» многократно подтверждена практикой. В частности, кристаллизацию облегчают нерастворенные частицы (оксиды, нитриды и др.), присутствующие в расплаве. Роль центров могут играть и определенные атомные группировки («комплексы»), существующие в расплаве при температурах выше $T_{\text{пл}}$. Перегрев расплава на температуру, при которой эти тугоплавкие примеси и группировки растворяются, прекращает их действие как центров гетерогенного зародышеобразования. Это явление известно как **деактивация примесей**.

Таким образом, фазовое превращение на готовой поверхности раздела (гетерогенное фазовое превращение) связано с уменьшением

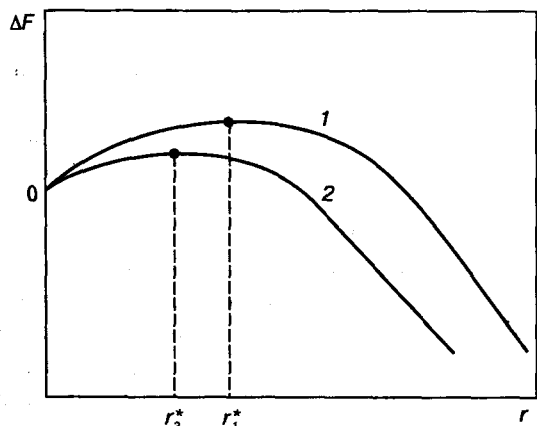


Рис. 18.6. Изменение свободной энергии ΔF системы при гомогенном (1) и гетерогенном (2) образовании зародыша

ем размеров критического зародыша при данном переохлаждении (пересыщении) по сравнению с гомогенным фазовым превращением (рис. 18.6). Готовые поверхности раздела уменьшают, в том числе величину переохлаждения для образования зародышей новой фазы при кристаллизации.

§ 2. Рост зародышей новой фазы

Любое фазовое превращение включает в себя стадии как образования зародышей новой фазы, так и их роста. Последнюю можно рассматривать в случае фазового перехода «жидкость—твердое» как кристаллизацию на подложке из того же вещества. Изменение свободной энергии в этом случае связано с созданием новых поверхностей и зависит от морфологии поверхности «подложки», от того, на каком участке этой поверхности происходит рост и какова толщина слоя, наращиваемого в каждом отдельном акте роста. Ясно, что минимальная толщина слоя при образовании новой поверхности будет равна толщине мономолекулярного (мономолекулярного) слоя. Слой такой толщины называют **двухмерным**.

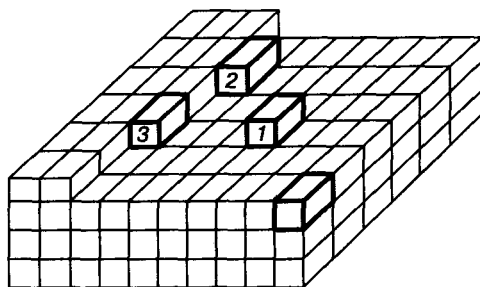


Рис. 18.7. Двухмерные зародыши на гладкой поверхности (1), ступеньках (2) и изломах (3)

Рассмотрим возможные случаи роста двух- и трехмерных зародышей на поверхности (рис. 18.7). Наиболее сложно возникновение двухмерного зародыша на гладком участке поверхности (1). Его образование (для простоты примем, что он имеет форму куба) сопровождается появлением пяти новых граней. Встраивание же зародыша в ступеньки (2) или изломы (3) поверхности раздела энергетичес-

ки «облегчено», так как образует меньшее число новых граней: в случае ступеньки — четыре, в случае излома — три. Существо, однако, заключается в том, что в случаях 2 и 3 насыщается большее число химических связей, чем в случае 1. Размеры критических зародышей при гетерогенной кристаллизации оцениваются по следующему эмпирическому критерию: устойчивым является тот зародыш, при встраивании которого в подложку насыщается половина или большее число его химических связей. Поэтому процесс образования и роста зародышей при гетерогенной кристаллизации зависит от морфологии фронта кристаллизации и наличия на нем центров зарождения.

При росте монокристаллов морфология фронта кристаллизации определяется термодинамической устойчивостью той кристаллографической плоскости, которая образует его.

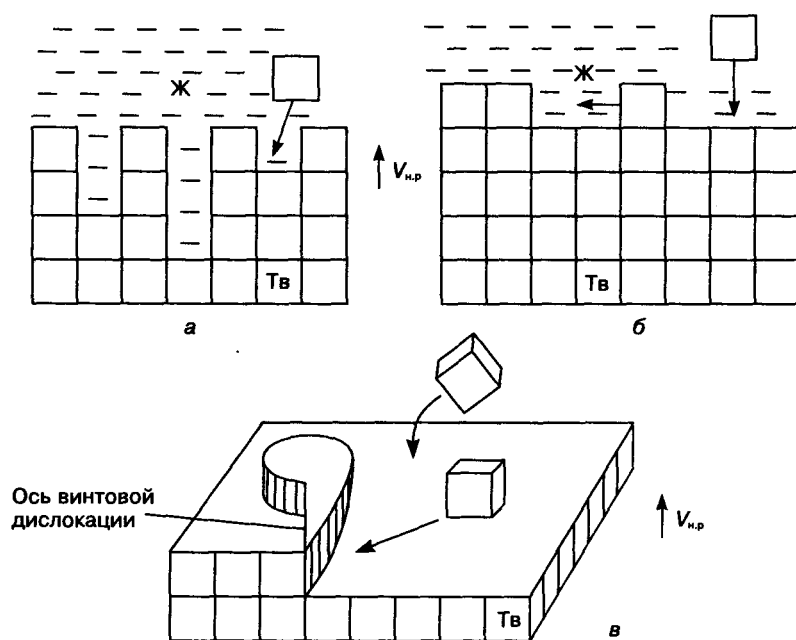


Рис. 18.8. Схема роста монокристалла:

а — фронт кристаллизации является атомно-шероховатой поверхностью, монокристалл растет по нормальному механизму; б — фронт кристаллизации является атомно-гладкой поверхностью, монокристалл растет по слоистому механизму; в — фронт кристаллизации является атомно-гладкой поверхностью и содержит выход винтовой дислокации, монокристалл растет по спиральному механизму.
 $T_{р.кр}$ — равновесная температура кристаллизации; $V_{н.р.}$ — нормальная скорость роста кристалла

С позиций термодинамической устойчивости кристаллографические плоскости могут быть разделены на атомно-гладкие и атомно-шероховатые поверхности. **Атомно-гладкие поверхности** обладают минимальной свободной поверхностной энергией, когда они почти полностью застроены атомами, а **атомно-шероховатые** — когда они застроены атомами наполовину. Как правило, атомно-гладкими являются плоскости с максимальной ретикулярной плотностью атомов. Так, например, для веществ, кристаллизующихся в структуру алмаза, атомно-гладкими плоскостями являются плоскости {111}. Атомно-шероховатые поверхности образуются тогда, когда поверхность фронта кристаллизации совпадает с кристаллографическими плоскостями с небольшой ретикулярной плотностью атомов. В случае веществ, кристаллизующихся в структуру алмаза, атомно-шероховатые поверхности могут возникать, когда фронт кристаллизации совпадает с плоскостями с большими индексами (рис. 18.8, а).

Атомно-гладкие поверхности (если на них нет ступеней или изломов) не содержат центров зарождения: образующийся зародыш твердой фазы встраивается в растущий кристалл, если размеры зародыша обеспечивают при его встраивании насыщение половины или больше химических связей (рис. 18.8, б). На атомно-шероховатых поверхностях присутствует огромное число центров зарождения: в пределе половина атомов, выходящих на поверхность фронта кристаллизации, может выступать в качестве центров зарождения. Размеры устойчивых зародышей твердой фазы при росте на атомно-шероховатых поверхностях меньше, чем на атомно-гладких. Так, для веществ, кристаллизующихся в структуру алмаза, устойчивый зародыш, если оценивать его размеры по эмпирическому критерию, на поверхности {111}

будет состоять из трех атомов, а на поверхности (100) — из одного.

Особыми центрами зарождения как на атомно-гладких, так и на атомно-шероховатых поверхностях являются выходы винтовых дислокаций или дислокаций с большой винтовой компонентой, которые создают в месте выхода на фронт кристаллизации незарастающую ступеньку (рис. 18.8, в).

Рост зародышей твердой фазы в случае атомно-гладких плоскостей связан с формированием и распространением ступеней по фронту кристаллизации, при этом **тангенциальная скорость** роста (вдоль фронта кристаллизации) много больше, чем **нормальная скорость** роста $V_{нр}$ (по нормали к фронту кристаллизации) твердой фазы.

Поверхности реальных кристаллов редко бывают идеально атомно-гладкими и всегда содержат то или иное количество неровностей, шероховатостей в виде различных ступеней или изломов, выходов дислокаций и других несовершенств. Их существование, вызванное рядом причин, в том числе тепловыми и другими флуктуациями, уменьшает работу образования двумерных зародышей и ускоряет рост кристаллов.

Вероятность возникновения ряда несовершенств пропорциональна $\exp[-E/(kT)]$, где E — энергия, затрачиваемая на их образование. Эта энергия будет зависеть от прочности межатомных связей, плотности упаковки атомов на поверхности и конкретного места образования несовершенства.

Чем больше ретикулярная плотность, тем больше плотность межатомных связей. Поэтому

му вероятность образования несовершенств на плоскостях с большими значениями индексов $\{hkl\}$, т. е. с малой ретикулярной плотностью, больше, чем на плоскостях с малыми значениями индексов $\{hkl\}$, т. е. с большой ретикулярной плотностью атомов.

Рост кристалла вследствие присоединения двумерных зародышей к ступеням и изломам энергетически выгоднее, чем рост в результате «оседания» их на атомно-гладких поверхностях.

Различие в плотности центров кристаллизации на кристаллографически разных гранях приводит к анизотропии скорости роста. Менее плотноупакованные грани кристалла растут с большей нормальной скоростью роста.

С учетом сказанного о термодинамических и кинетических факторах, влияющих на зарождение и рост кристаллов новой фазы, выражения для скорости образования n (в $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) и скорости роста c (в $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$) в первом приближении выглядят так:

$$n \approx K_0 \exp \left(-K_1 \frac{\sigma_{\text{тв-ж}}^3}{T \Delta T_-^2} \right) \times \\ \times \exp \left(-K_2 \frac{\sigma_{\text{тв-ж}}^2}{T \Delta T_-} \right) \cdot \exp \left(-\frac{E}{kT} \right); \quad (18.31)$$

$$c \approx K_0^* \exp \left(-K_2^* \frac{\sigma_{\text{тв-ж}}^2}{T \Delta T_-} \right) \times \\ \times \exp \left(-\frac{E}{kT} \right). \quad (18.32)$$

Здесь K_0, K_0^*, K_1, K_2 и K_2^* — константы. Первая экспонента в (18.31) учитывает вероятность образования трехмерных зародышей, вторая в (18.31) и первая в (18.32) — вероятность присоединения двумерных зародышей, последняя в обоих уравнениях — энергию активации процессов, контролируемых подвижностью атомов.

Качественный вывод из этих зависимостей, согласующийся с экспериментальными данными, заключается в том, что обе зависимости имеют вид кривых с максимумом (рис. 18.9).

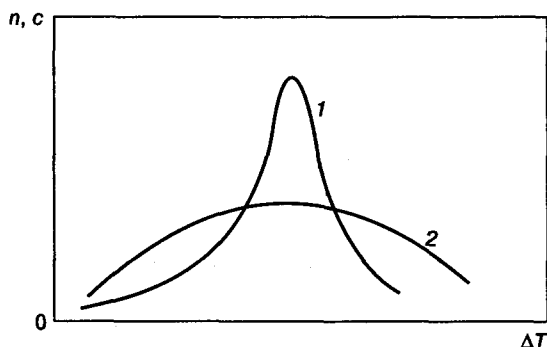


Рис. 18.9. Зависимости скорости образования зародышей новой фазы (1) и их скорости роста (2) от величины переохлаждения расплава ΔT_- .

§ 3. Особенности фазовых превращений в твердых телах

Главная особенность фазовых превращений в твердом состоянии, отличающая их от других фазовых переходов, связана с ролью упругих напряжений, вызванных разницей удельных объемов исходной и новой фаз. Выигрыш в объемной энергии ΔF_v должен компенсировать проигрыш, связанный не только с образованием новых поверхностей раздела ΔF_s , но и с упругим сопротивлением среды ΔF_e . С учетом этого выражение для суммарного изменения свободной энергии при фазовом превращении в твердом состоянии примет вид

$$\begin{aligned}\Delta F &= -\Delta F_v + \Delta F_s + \Delta F_e = \\ &= V(F_2 - F_1) + \sigma_{1-2}S + \Delta F_e; \\ \Delta F_e &\sim \varepsilon V,\end{aligned}\quad (18.33)$$

где V — превращенный объем; ε — упругая деформация за счет разности объемов (ΔV) новой (2) и исходной (1) фаз. Значение ΔV особенно велико, если при фазовом превращении меняется тип химической связи. Так, например, полиморфное превращение белого олова β -Sn (металлическая связь, высокая компактность решетки) в серое олово α -Sn (ковалентная связь, низкий коэффициент компактности) сопровождается увеличением удельного объема более чем на 20 %¹, тогда как при превращении γ -Fe $\rightarrow$ α -Fe, при котором сохраняется металлическая природа связи, удельный объем увеличивается немногим больше чем на 1 %. В связи с этим переохлаждение в реальных процессах, необходимое для начала полиморфного превращения в олове, больше, чем в железе.

Соотношение между ΔF_s и ΔF_e во многом обуславливает морфологию частиц новой фазы. Так, если определяющим в изменении ΔF является вклад ΔF_s (велика поверхностная энергия σ_{1-2}), то частицы (зародыши) новой фазы

должны обладать минимально развитой поверхностью, т. е. их форма должна приближаться к сферической.

Если же определяющую роль приобретают большая разность удельных объемов исходной и новой фаз (ΔV) и соответственно ΔF_e , то поверхность раздела «исходная фаза—новая фаза» может быть развитой, а форма зародыша должна приближаться к пластине, стержню или диску. Причем, как правило, эти пластины, иглы, стержни или диски будут выделяться в исходной матрице кристаллографически ориентированно, так что большие размеры совпадут с направлениями, где меньше упругие модули матрицы. Рассмотрим следующий пример: зародыш новой фазы имеет форму прямоугольного параллелепипеда с основанием D^2 и высотой L . Тогда

$$\Delta F_e \approx \nu \varepsilon L D^2; \quad (18.34)$$

$$\Delta F_s \approx \sigma L^2, \quad (18.35)$$

где σ — поверхностное натяжение; ν — модуль упругости.

Система стремится к тому, чтобы сумма ($\Delta F_s + \Delta F_e$) была минимальной.

Если принять, что эта сумма минимальна, когда значения ΔF_s и ΔF_e равны, то

$$\nu \varepsilon L D^2 = \sigma L^2,$$

откуда

$$\frac{D}{L} = \frac{\sigma}{\nu \varepsilon D}.$$

При пластинчатой форме зародыша $D/L \ll 1$. Отсюда условием того, чтобы зародыш новой фазы имел форму пластины, будет

$$\frac{\sigma}{\nu \varepsilon D} \ll 1. \quad (18.36)$$

Таким образом, по форме частиц новой фазы можно судить об относительной величине поверхностного натяжения и разности удельных объемов, а также о вкладе поверх-

¹ Такое резкое увеличение объема вызывает напряжение, приводящее к пластической деформации и разрушению материала, например к явлению, известному как «оловянная чума».

ностной энергии и объемных упругих напряжений в изменение свободной энергии при фазовом превращении в твердом состоянии.

Другая особенность заключается в том, что образование зародышей новой фазы идет чаще всего по гетерогенному механизму (на границах зерен и субзерен в поликристаллах, на дислокациях, в том числе на дислокационных петлях в монокристаллах, и т. п.).

Превращение в твердом состоянии под влиянием этих особенностей часто начинается с возникновения метастабильных фазовых состояний, вызывающих меньший прирост ΔF_s и ΔF_e , которые затем при благоприятных условиях могут переходить в равновесные состояния через ряд промежуточных превращений.

По механизму и скорости протекания фазовые превращения в твердом состоянии существенно различаются в зависимости от того, сопровождаются ли они изменением химического состава фаз или нет. Если состав меняется, то процесс требует диффузии атомов на большие расстояния. Поясним это на примере кремния, легированного мышьяком. Пусть после кристаллизации концентрация мышьяка в твердом растворе на основе кремния составляет $5 \cdot 10^{20}$ ат./см³, т. е. 1 атом мышьяка приходится примерно на 100 атомов кремния. При низких температурах раствор окажется пересыщенным по мышьяку. Выделяющаяся равновесная фаза представляет собой соединение состава SiAs. Если принять, что зародыш выделяющегося SiAs содержит сотню атомов мышьяка, то последний должен собраться к месту выделения из объема твердого раствора, включающего $\sim 10^3$ элементарных ячеек. При этом максимальный путь диффузии составит порядка 1 мкм.

Если новая фаза не отличается по составу от исходной, то процесс не требует диффузии. Атомы смещаются на расстояния, близкие к межатомным. Атомы, бывшие соседними в исходной фазе, остаются ими и в новой фазе.

Превращения с изменением состава

К этим фазовым превращениям относятся распад пересыщенных твердых растворов,

расслоение и упорядочение твердых растворов, эвтектоидные и перитектоидные превращения. Из-за ограниченности объема рассмотрим только первый из них как наиболее важный для полупроводниковых фаз.

Распад пересыщенных твердых растворов. Исходное пересыщенное состояние достигается разными способами, в том числе быстрым охлаждением (закалкой) от температур, соответствующих однофазному состоянию (например, T_1 на рис. 18.10). В этом случае будет зафиксировано однофазное, но уже пересыщенное состояние.

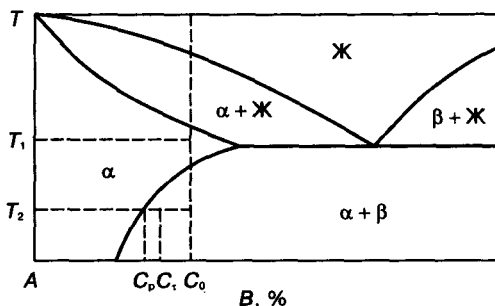


Рис. 18.10. Диаграмма фазовых равновесий двухкомпонентной системы. Твердый раствор состава C_0 при температурах ниже температуры предела растворимости является пересыщенным. Указаны возможные температуры закалки (T_1) и «старения» (T_2)

Если скорость охлаждения от этих температур была недостаточной, то за время охлаждения успеет произойти частичный распад. Распад пересыщенного твердого раствора может осуществиться также при нагреве его на температуру, соответствующую двухфазному состоянию (ниже T_2) и достаточную для обеспечения необходимой диффузионной подвижности.

В зависимости от того, при какой температуре ниже T_2 выдерживается сплав, распад в нем может реализовываться по-разному. При высоких температурах он обычно идет до конца с выделением равновесной фазы и достижением исходной фазой равновесного состава. С понижением температуры при распаде может выделяться метастабильная фаза, или процесс может ограничиться предраспадной стадией — образованием предвыделений (кластеров) в недрах исходного пересыщенного раствора.

Распад с выделением равновесной фазы.

Во многих случаях такой распад реализуется при высоких температурах и может протекать статистически однородно по всему объему (так называемый **непрерывный распад**) либо локализовано (у границ зерен, дислокационных скоплений). В данном локальном объеме он идет до конца, тогда как остальной объем остается нераспавшимся (так называемый **прерывистый распад**). Во времени фронт распада продвигается в глубь объема. Но в обоих случаях усредненный состав раствора постепенно обедняется от концентрации C_0 (см. рис. 18.10) до равновесной при данной температуре C_p . Промежуточную концентрацию после начала распада обозначим C_t (см. рис. 18.10). Величина $\Delta C = C_0 - C_p$ — **абсолютное пересыщение раствора**, а $\Delta C_{\text{отн}} = (C_0 - C_p)/C_p$ — **относительное пересыщение раствора**. Величина ΔC пропорциональна переохлаждению раствора ниже температуры растворимости (см. рис. 18.10):

$$\Delta C \sim \Delta T_- \quad (18.37)$$

Кинетика процесса распада пересыщенного твердого раствора, кроме его заключительной стадии, описывается зависимостью, характерной для процессов, лимитируемых диффузией (уравнения Хэма, Авраами и Колмогорова):

$$Q = 1 - \exp(-bt^n); \quad (18.38)$$

здесь Q — степень распада, равная V/V_0 , где V_0 — первоначальный объем пересыщенного твердого раствора, V — превращенный объем; b — величина, определяемая степенью пересыщения, количеством зародышей и коэффициентом диффузии избыточного компонента; n — величина, обусловленная геометрией выделяющихся частиц и кинетикой фазовых превращений; t — время. В том случае, когда процесс распада пересыщенного твердого раствора описывается уравнением (18.38), экспериментальные данные, нанесенные на график в координатах $\lg \ln(1 - V/V_0)^{-1} - \lg t$, аппроксимируются прямыми линиями, тангенс угла которых равен n .

Значения параметра n в уравнениях Авраами, Хэма и Колмогорова в зависимости от формы растущей частицы и условий роста приведены ниже:

Пластина толщиной d , $d = \text{const}$	2
Сфера	3/2
Частицы, образующиеся на дислокациях	0,5—1,0

Приведенная зависимость подтверждается рядом экспериментальных данных, в частности о выделениях меди из пересыщенного твердого раствора меди в германии с разной плотностью дислокаций (растворимость меди в германии имеет ретроградный характер). Максимум растворимости соответствует 850°C и равен $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При 500°C он уменьшается до 10^{13} см^{-3} . Процесс выделения меди из германия описывается функцией с $n = 1$. Выделяющиеся частицы имеют цилиндрическую форму вдоль дислокаций, действующих как центры выделения. При высоких температурах скорость распада растет с увеличением плотности дислокаций N_D . Следует отметить также, что иногда выделение новой фазы само приводит к формированию дислокаций и дислокационных петель (рис. 18.11).

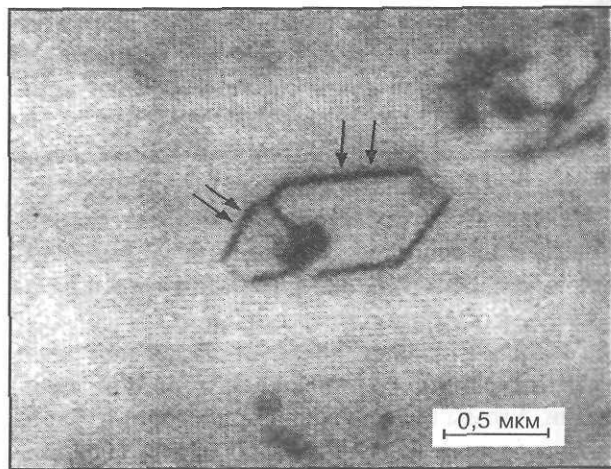


Рис. 18.11. «Выдавливание» дислокационных петель (указаны стрелками) частицами SiO_2 при распаде пересыщенного твердого раствора кислорода в монокристаллическом кремнии. Содержание кислорода $(6-7) \cdot 10^{17} \text{ ат./см}^3$, термообработка (700°C , 2 ч + 1000°C , 15 ч)¹

¹ Из работы: Гроза А. А., Заславский Ю. И., Литовченко П. Г. и др. // Легированные полупроводниковые материалы: Сборник. — М.: Наука, 1985. — С. 212.

Кроме дислокаций, существенную роль в процессах распада играют точечные дефекты, и прежде всего вакансии и их скопления. Это особенно существенно для распада твердых растворов на основе полупроводников. При этом, в отличие от металлов, сам процесс распада часто сопровождается образованием вакансий.

Как установлено на примере кремния, германия и ряда соединений $A^{III}B^V$, начальные стадии распада пересыщенных растворов в них идут с образованием дефектов Френкеля. Избыточный элемент уходит из узла решетки в междоузлие, оставляя за собой вакансию. Эти вакансии в дальнейшем собираются в диски, которые, достигнув критического размера, захлопываются. В результате образуются дислокационные петли, которые и становятся местами осаждения межузельных атомов. Таков, видимо, механизм выделения атомов мышьяка из пересыщенного твердого раствора мышьяка в германии.

В ряде случаев (как, например, при выделении никеля из его пересыщенного твердого раствора в германии) образование вакансий проявляется в возникновении акцепторного уровня с энергией ионизации 0,02 эВ, связанного с вакансиями.

Скорость твердофазного превращения зависит от степени пересыщения или переохлаждения твердого роста. При малых или очень больших переохлаждениях скорость превращения замедляется: при малых переохлаждениях из-за небольшой величины ΔF , а при больших — из-за малой диффузионной подвижности атомных частиц, участвующих в образовании зародышей новой фазы и их росте (см. рис. 18.9).

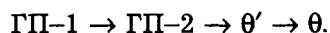
Низкотемпературный распад. В этом случае для образования равновесных выделений диффузионная подвижность мала. Чаще всего процесс не идет дальше стадий образования в твердом растворе областей, обогащенных выделяющимся компонентом, но еще когерентно связанных с решеткой матрицы (так называемые **кластеры, предвыделения**, или дозародыши).

Такие предвыделения сказываются на картине диффузионного рассеяния рентгено-

вских лучей, на периодах решетки и ряде физических свойств (в том числе в металлах они могут вызывать прирост электросопротивления, в полупроводниках — изменение концентрации основных носителей заряда и их подвижности, а также времени жизни неосновных носителей заряда).

Для изучения этих стадий распада используют просвечивающую электронную микроскопию. Интересные данные были получены в 50-е годы XX в. при изучении распада твердых растворов на основе алюминия: $Al + 4\% Cu$ (дуралюмин), $Al + 3\% Si$ (силумин). Полученные результаты вошли в литературу как характерные для ранних стадий распада пересыщенных твердых растворов. Так, в сплаве $Al + 4\% Cu$ при высокотемпературном распаде (выше $300^\circ C$) выделяется равновесная фаза θ состава $CuAl_2$ с тетрагональной решеткой. При низкотемпературном распаде ($100\text{—}130^\circ C$) вначале в плоскостях $\{100\}$ твердого раствора образуются области (зоны), обогащенные медью, размером ~ 10 нм и толщиной в несколько десятых долей нанометра. Эти зоны были названы **зонами Гинье—Престона** (по именам авторов, впервые их обнаруживших) и сокращенно обозначены ГП-1. В ходе дальнейшего распада возникают локальные области из чередующихся атомных слоев, обогащенных поочередно алюминием и медью с тетрагональным искажением решетки (зоны ГП-2). Еще позднее состав этих областей становится близким к Cu_2Al_3 , но они еще не теряют когерентной связи с матрицей (фаза θ'). По мере приближения состава к $CuAl_2$, увеличиваются напряжения, связанные с разностью удельных объемов этих областей и матрицы, нарушается когерентная связь решетки и формируется равновесная фаза $CuAl_2$ (фаза θ).

Таким образом, последовательность распада в дуралюмине идет через ряд метастабильных стадий и выглядит так:



Эти стадии по-разному влияют на различные свойства. Практический интерес представляет следующее: если распад прерывается, на-

пример, на стадии ГП-2 и затем образец нагревается на более высокую температуру, то зоны ГП-2 не перерастают в θ' : вначале идет процесс растворения зон ГП-2, а затем уже выделение θ' .

Рассмотренная схема, конечно, не является универсальной. Конкретные механизмы распада и типы предвыделений даже для сплава одного основного состава (одного пересыщенного твердого раствора) весьма многообразны и зависят от режима термообработки, фоновых примесей, структурных дефектов и др.

Закономерности низкотемпературного распада пересыщенных полупроводниковых твердых растворов интенсивно изучаются. Низкотемпературный распад не доходит в большинстве случаев до выделения равновесных фаз и ограничивается стадией образования зон Гинье—Престона, кластеров или предвыделений. Значение этого явления для полупроводниковых систем бесспорно. Видимо, в ряде случаев с ним связаны такие явления, как политропия примесей, микровыделения (например, микродефекты, содержащие примеси) в бездислокационных монокристаллах кремния и других полупроводниковых веществ.

Превращения без изменения состава

К ним относятся полиморфные превращения и так называемые превращения мартенситного типа. Наиболее изучены полиморфные превращения. Они весьма распространены у химических элементов и многих соединений, в том числе полупроводниковых. В ряде случаев одно и то же вещество претерпевает не одно, а несколько превращений. Так, у железа при атмосферном давлении имеются три, а с учетом магнитного превращения четыре модификации, у $\text{Cu}_2(\text{S,Te})$ их не менее трех, у SiO_2 — четыре и т. д.

Число возможных превращений возрастает при варьировании давления и температуры. Большинство элементов и соединений обладает полиморфизмом.

Как правило, при небольшом переохлаждении по сравнению с равновесной темпера-

турой фазовое превращение совершается по обычному механизму образования и роста зародышей, отделенных некогерентными границами от исходной фазы.

В случае, если фазовое превращение сопровождается большим объемным эффектом, как, в частности, $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$, оно начинается у внешних межфазных поверхностей, при меньшем объемном эффекте — у внутренних внутрифазовых поверхностей (например, у границ зерен).

При большой скорости охлаждения, когда фазовое превращение переносится в область низких температур, при которых отсутствуют условия для диффузии и термических флуктуаций, оно совершается не обычным способом невязанного перемещения одиночных атомов, а сдвиговым способом кооперативного взаимосогласованного перемещения больших атомных групп. Этот механизм был назван **мартенситным**, по названию фазы (мартенсит), образующейся таким образом при закалке стали. Механизму образования мартенсита посвящено огромное количество исследований, среди которых основное место занимают работы акад. Г. В. Курдюмова и его школы.

Мартенсит — очень твердая фаза пластинчатой формы с тетрагональной решеткой, образующаяся при резком охлаждении (закалке) из аустенитного состояния ($\gamma\text{-Fe}$) сплавов системы железо—углерод (см. рис. 10.10). При медленном охлаждении аустенит, содержащий ~0,8 % углерода и имеющий ГЦК решетку, претерпевает эвтектоидное превращение, распадаясь на карбид железа Fe_3C и феррит $\alpha\text{-Fe}$, содержащий 0,02 % углерода и кристаллизующийся в ОЦК решетку. Карбид железа и α -феррит образуют эвтектоидную смесь, которую называют перлитом.

При резком охлаждении эвтектоидное превращение, требующее диффузионного перераспределения атомов углерода и железа, становится невозможным. В условиях резкого охлаждения образуется фаза, более устойчивая, чем аустенит, но образуется она путем сдвигового смещения, при котором каждый атом передвигается на расстояние порядка межатомного. Атомы, соседние в исходной

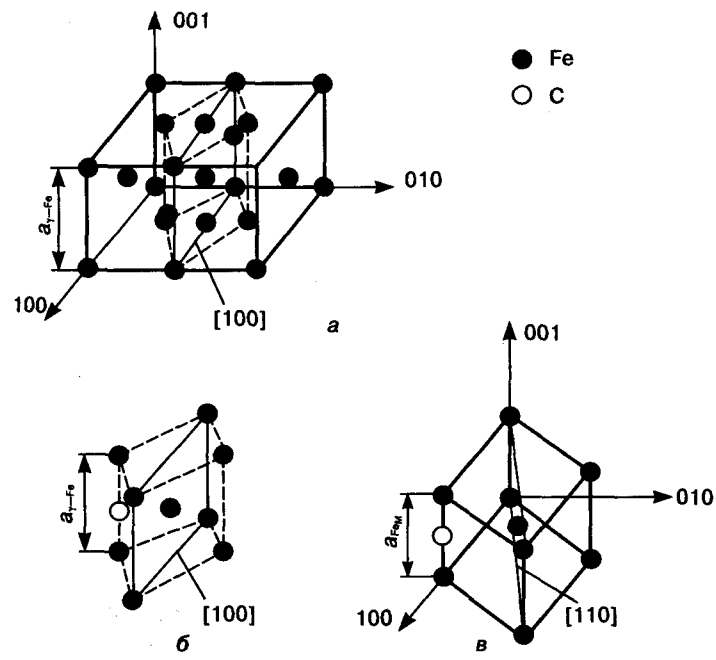


Рис. 18.12. Упрощенная схема перестройки гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки аустенита в объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку с тетрагональным сжатием мартенсита: а — две элементарные ячейки ГЦК аустенита ($a_{\text{Fe}} = 0,36 \text{ нм}$), на рисунке указаны атомы железа, которые после смещений, связанных с фазовым превращением «аустенит $\rightarrow$ мартенсит», образуют элементарную ячейку мартенсита; б — исходная группа атомов ГЦК $\gamma\text{-Fe}$ ($a_{\text{Fe}} = 0,36 \text{ нм}$); в — элементарная ячейка мартенсита — Fe_m ($a_{\text{Fe}_m} = 0,286 \text{ нм}$)

Кристаллические решетки обеих фаз являются когерентными (сопряженными). Расположение атомов в определенных плоскостях и направлениях ГЦК решетки аустенита сходно с их расположением в соответствующих плоскостях и направлениях ОЦК решетки мартенсита с тетрагональным искажением (рис. 18.12). Для аустенита и мартенсита соблюдается (примерно) следующее кристаллографическое соответствие: $[100]_{\text{Fe}} \parallel [110]_{\text{март}}$. Содержание углерода, растворенного в мартенсите, такое же, как и в исходном аустените. Чем больше содержание углерода, тем больше степень тетрагонального искаженности мартенсита. Мартенсит можно рассматривать как пересыщенный раствор углерода в тетрагонально искаженном $\alpha\text{-Fe}$.

При нагреве мартенсита на температуру до 200°C и выше происходит процесс его **отпуска (старения)**: из него выделяется карбид железа, при этом концентрация растворенного в мартенсите углерода, степень тетрагональности мартенсита и его твердость уменьшаются.

фазе, остаются соседними и в новой фазе, но меняются, во-первых, их расположение и, во-вторых, тип и симметрия решетки. Г. В. Курдюмов в 1936 г. дал следующее классическое определение мартенситному превращению: «Мартенситное превращение состоит в закономерной перестройке решетки, при которой атомы не обмениваются местами, а лишь смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межатомные». Мартенситное превращение является бездиффузионным фазовым превращением, протекающим с большой скоростью.

При таком превращении соблюдается определенное кристаллографическое соответствие между расположением атомов и ориентировкой плоскостей в старой и новой фазах.

Превращения мартенситного типа не являются специфическими только для стали и составляют целый класс бездиффузионных фазовых превращений, совершающихся сдвиговым способом во многих твердых растворах, претерпевающих эвтектидное превращение, и приводящих к образованию устойчивых фаз¹. Целесообразен поиск мартенситных превращений и в пересыщенных полупроводниковых и диэлектрических твердых растворах, в которых происходят эвтектидные превращения. Этот поиск может привести к получению устойчивых фаз с новыми физическими свойствами.

Однако еще раз подчеркнем, что фазовые превращения мартенситного типа вызывают образование стабильных, но неравновесных фаз.

¹ Курдюмов Г. В. Мартенситные превращения. // Проблемы современной физики: Сборник. — Л.: Наука, Ленингр. отделение, 1980. — С. 396—407.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ ИЗ РАСПЛАВОВ И РАСТВОРОВ

Расплав и раствор представляют собой конденсированные среды, поэтому процессы их кристаллизации имеют ряд общих черт и отличаются от процессов кристаллизации из газовой фазы. **Расплав** — это жидкая фаза, состав которой соответствует составу кристаллизующегося вещества. **Раствор** — это жидкая фаза, состав которой отличается от состава кристаллизующегося вещества. Строго говоря, кристаллизация в реальных условиях всегда происходит из раствора. Однако жидкую фазу, состав которой всего на 1—2 % (ат.) отличается от нелегированного вещества или соединения, принято называть расплавом. Ясно, что инконгруэнтно плавящиеся соединения в большинстве случаев кристаллизуются из растворов, а не из расплавов.

§ 1. Представления о механизмах роста кристаллов из расплавов и растворов

Рост кристаллов из расплавов и растворов, являющийся фазовым переходом I рода, по существу представляет собой процесс гетерогенной кристаллизации.

Величина переохлаждения расплава или пересыщения раствора определяет образующуюся макроформу роста¹. При минимальном переохлаждении (пересыщении) образуются неограниченные монокристаллы (наиболее равновесная форма роста), при больших переохлаждениях (пересыщениях) — ограниченные, при еще больших переохлаждениях — дендриты (наиболее неравновесная форма роста). Помимо основных возможны промежуточные формы роста, в том числе частично ограниченные монокристаллы (рис. 19.1). Внешняя форма неограниченных монокристаллов зависит от симметрии теплового поля, в котором происходит рост кристалла.

Поэтому габитус неограниченных монокристаллов не обусловлен их кристаллохимией. Габитус же ограниченных монокристаллов определяется преимущественно их кристаллохимическими особенностями и в значительной степени симметрией теплового поля, в котором происходит рост.

Наиболее существенное различие процессов роста кристалла из раствора и из расплава заключается в том, что в случае роста из

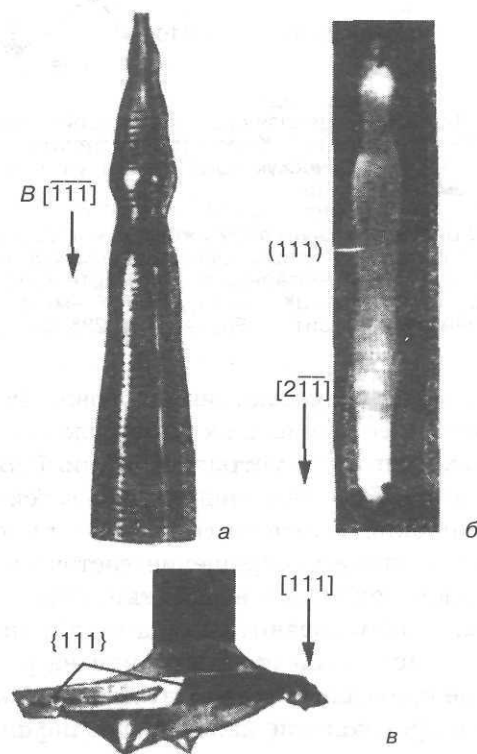


Рис. 19.1. Различные формы роста алмазоподобных фаз:

а — неограниченный монокристалл антимонида индия, выращенный в направлении $B [111]$; б — пластиноподобный дендрит кремния, выращенный в $[211]$; в — частично ограниченный плоско-стями $\{111\}$ монокристалл германия, выращенный в $[111]$

¹ Под макроформой роста понимают кристалл, размеры которого делают его доступным визуальному наблюдению.

раствора лимитирующей стадией процесса является скорость диффузии к фронту кристаллизации компонентов кристаллизующейся фазы. Отметим, что макроформы роста кристаллов отличаются от равновесных форм кристаллов.

Рост монокристаллов и поликристаллов

Неограниченные монокристаллы растут по нормальному, слоистому и слоисто-спиральному механизмам, а ограниченные — преимущественно по слоистому и слоисто-спиральному. Отметим, что при росте бездислокационных монокристаллов реализуются только нормальный или слоистый механизмы роста. Механизм роста зависит от кристаллохимического строения плоскостей, образующих фронт кристаллизации, и их взаимного расположения, а также от строения среды кристаллизации. Нормальный механизм роста характерен для атомно-шероховатых поверхностей, тогда как слоистый и слоисто-спиральный — для атомно-гладких. В условиях действия различных механизмов формируются различные центры роста. В случае нормального механизма число центров роста соизмеримо с поверхностной плотностью атомов и нормальная скорость роста $V_{н.р}$ кристаллов линейно зависит от переохлаждения $V_{н.р} \sim f_1(\Delta T_-)$. В случае слоистого механизма на фронте кристаллизации образуются двух- и трехмерные зародыши, являющиеся центрами роста, от которых распространяются слои по фронту кристаллизации. При этом $V_{н.р} \sim$

$f_2(\Delta T_-) f_3 \left[\exp \left(- \frac{B}{T \Delta T_-} \right) \right]$. В случае слоисто-спирального механизма центрами роста являются винтовые дислокации (см. гл. 18, рис. 18.12). При этом $V_{н.р} \sim f_4(\Delta T_-^2)$.

При росте поликристаллов в пределах каждого зерна могут развиваться все упомянутые механизмы роста, при этом особые центры роста формируются в местах образования границ зерен. Рассмотренные механизмы роста носят общий характер.

При росте неограниченных и ограниченных монокристаллов различных веществ проявля-

ются и индивидуальные, специфические для данного вещества особенности в развитии того или иного механизма роста. В качестве примера рассмотрим рост монокристаллов двойных соединений, кристаллизующихся в структуру сфалерита.

Рассмотрим модель роста соединений со структурой сфалерита в полярных направлениях $A\langle 111 \rangle$ и $B\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$. Модель базируется на экспериментально установленном факте: нелегированные монокристаллы InSb более устойчиво растут в направлении $B\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, чем в направлении $A\langle 111 \rangle$. Рассмотрим схему роста в предположении, что поверхностные связи на $B\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ образованы в результате sp^3 -гибридизации, а на $A\{111\}$ — sp^2 -гибридизации (рис. 19.2).

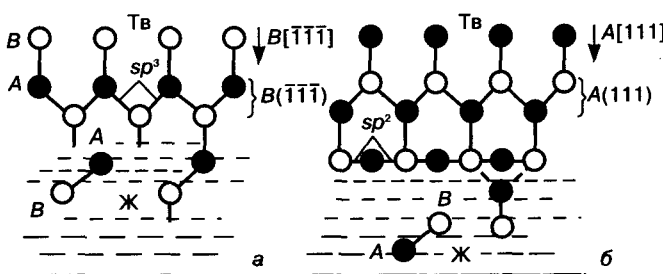


Рис. 19.2. Схемы роста монокристаллов соединений $A^{III}B^V$ с заметной долей ионной составляющей связи в различных полярных направлениях: а — $B\langle 111 \rangle$; б — $A\langle 111 \rangle$

Будем рассматривать присоединение к поверхности комплекса $A-B$ (схема и результаты рассуждений не меняются, если рост идет из отдельных атомов или комплексов больших размеров).

Рост в $B\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ (см. рис. 19.2, а). Поверхностные связи готовы к присоединению комплекса, поэтому активация поверхностных связей для подсоединения комплекса (I этап) и его подсоединение (II этап) осуществляются легко.

Рост в $A\langle 111 \rangle$ (см. рис. 19.2, б). Поверхностные связи не подготовлены к присоединению комплекса, поэтому при приближении комплекса к месту присоединения происходит активация связей ($sp^2 \rightarrow sp^3$, I этап), а затем присоединение комплекса (II этап), осуществляемое за счет валентных электронов комплекса. Оба этих этапа требуют преодоления

больших энергетических барьеров, чем в случае роста в направлении $B<\bar{1}\bar{1}\bar{1}>$. Величина барьеров, по-видимому, возрастает с увеличением доли ионной составляющей связи, о чем свидетельствуют следующие факты. Рост монокристаллов GaSb осуществляется одинаково просто как в $B<\bar{1}\bar{1}\bar{1}>$, так и в $A<111>$ (доля ионной составляющей связи в GaSb наименьшая по сравнению с другими соединениями типа $A^{III}B^V$; см. гл. 5). В то же время полярные направления влияют на устойчивость роста монокристаллов InSb и GaAs. Легирование расплавов также сказывается на устойчивом росте монокристаллов. Установлено, что монокристаллы некоторых соединений типа $A^{III}B^V$, сильнолегированные элементами VIB подгруппы, например антимоид индия, легированный теллуром, в отличие от нелегированных монокристаллов устойчивее растут в $A<111>$, чем в $B<\bar{1}\bar{1}\bar{1}>$. Описанное явление, вероятно, может быть объяснено образованием в сильнолегированных расплавах комплексов, изоструктурных одному полярному направлению и неизоструктурных противоположному.

Теоретические разработки и анализ результатов экспериментальных исследований механизма роста монокристаллов неорганических веществ позволяют сформулировать следующие постулаты, которые следует учитывать, в том числе, и при выращивании массивных монокристаллов полупроводников и диэлектриков с заданными физическими свойствами.

Постулат первый. В массивном монокристалле любого элементарного вещества или соединения, растущем из расплава в условиях, близких к равновесным, при температуре кристаллизации неизбежно образуются равновесные дефекты¹ (точечные дефекты, в том числе антиструктурные дефекты в слу-

чае соединений, небольшие скопления точечных дефектов и т. п.), а образование неравновесных дефектов (дислокаций, плоскостей и границ двойникования, дефектов упаковки и т. п.) не является неизбежным.

Постулат второй. В легированном монокристалле любого элементарного вещества или соединения (т. е. фактически в монокристалле твердого раствора, растущем из расплава или жидкого раствора в условиях, близких к равновесным) при температуре кристаллизации неизбежно образуются равновесные дефекты, число типов которых превышает их число в нелегированных монокристаллах, а образование неравновесных дефектов не является неизбежным.

На основании этих постулатов можно сформулировать следующее положение²: массивный монокристалл любого элементарного вещества, соединения или твердого раствора можно вырастить свободным от неравновесных дефектов, в том числе от дислокаций. Ясно, что постростовое охлаждение монокристалла должно быть организовано так, чтобы исключить образование в нем дислокаций. Мировая промышленная практика по выращиванию массивных бездислокационных монокристаллов кремния, используемых для создания приборов микро- и нанoeлектроники, силовой электроники, фактически базируется на этом положении и одновременно надежно доказывает его верность.

Однако необходимо подчеркнуть, что выращивание бездислокационных монокристаллов является сложной материаловедческой и технологической задачей. Ее решение требует в общем случае использования ультрачистых веществ и создания таких методов выращивания, в которых прецизионно регулируются все параметры процесса роста монокристалла. Она легче решается для моно-

¹ Несколько расширим (по сравнению с гл. 13) понятие «равновесный дефект». Равновесными называются дефекты, образование которых в твердом кристаллическом теле в определенных (для выбранных температур и давлений) концентрациях приводит к тому, что один из термодинамических потенциалов твердого тела (например, свободная энергия F или изобарно-изотермный потенциал G) достигает минимального значения. Упомянутые концентрации получили название равновесных концентраций. К равновесным дефектам относятся различные точечные дефекты и их небольшие скопления. В твердом кристаллическом теле одновременно присутствуют несколько типов точечных дефектов, и они, как правило, взаимно влияют на равновесные концентрации друг друга. Упрощенные функциональные зависимости равновесных концентраций различных типов точечных дефектов в твердых кристаллических телах приведены в гл. 13.

² Дашевский М. Я. // Научные школы МИСиС, 75 лет: Сб. – М.: МИСиС, 1997. – С. 461.

кристаллов веществ, обладающих высокой прочностью химических связей и, следовательно, большими напряжениями образования дислокаций, малой эластичностью, а значит, большими напряжениями Пайерлса $\tau_{\text{П}}$.

Рост дендритов

Дендриты¹ растут при значительных переохлаждениях расплава и только в определенных кристаллографических направлениях; внешне они напоминают древовидные образования. Дендриты алмазоподобных фаз (эле-

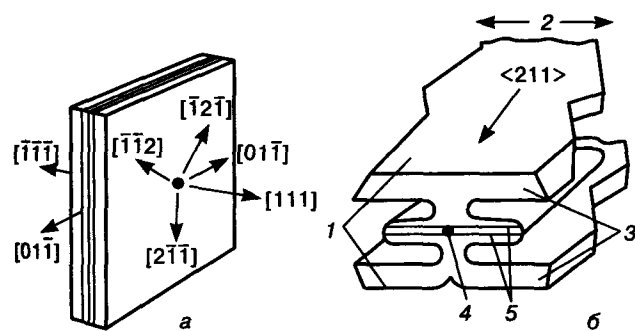


Рис. 19.3. Дендрит алмазоподобного вещества: а — кристаллография дендрита; б — схема роста дендрита (1 — главные грани дендрита (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$; 2 — направление бокового роста; 3 — H-образные ветви; 4 — активный центр роста; 5 — плоскости двойникования)

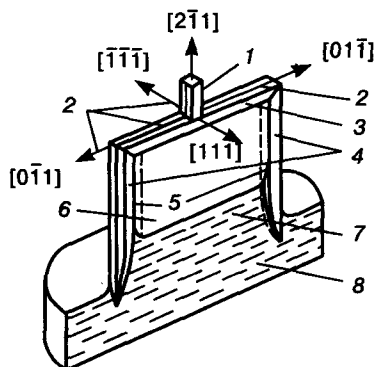


Рис. 19.4. Схема процесса выращивания монокристаллической междендритной ленты с тонкой двойниковой прослойкой алмазоподобного вещества: 1 — затравочный кристалл; 2 — плоскость двойникования; 3 — кристалл, образующийся между затравочным кристаллом и междендритной лентой (кристалл-бутоны); 4 — опорные дендриты; 5 — переходная область «опорные дендриты — собственно междендритная лента»; 6 — собственно междендритная лента; 7 — мениск, из которого растет лента; 8 — расплав

ментарных веществ и двойных соединений) представляют собой пластино- или лентоподобные двойниковые кристаллы, растущие преимущественно в направлениях $\langle 211 \rangle$. При контролируемом выращивании можно подавить рост дендритов во всех направлениях, кроме одного, и вырастить дендриты длиной в несколько десятков или сотен метров. Поэтому такую форму роста было бы точнее назвать лентоподобными кристаллами.

Дендриты алмазоподобных фаз огранены плоскостями $\{111\}$ (элементарные вещества), $A\{111\}$ и $B\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ (двойные соединения), $A\{112\}$ и $B\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}$ (тройные соединения). Плоскости двойникования первого порядка являются обязательным структурным элементом дендрита алмазоподобной фазы; минимальное число плоскостей двойникования равно двум. Плоскости двойникования параллельны широким граням дендритов (рис. 19.3). Дендрит, исключая область, ограниченную плоскостями двойникования, — монокристалл. Он состоит из нескольких областей, каждая из которых образуется по своему механизму роста, а основной центр роста, собственно и определяющий дендритный рост, формируется плоскостями двойникования.

Своеобразная, искусственно получаемая форма роста — междендритные ленты, которые растут между двумя дендритами и представляют собой лентоподобные монокристаллы, ограниченные теми же плоскостями, что и дендриты (рис. 19.4 и 19.5). Однако в отличие от дендритов междендритные ленты могут и не содержать плоскости двойникования. При этом они обладают весьма совершенными поверхностями и могут быть выращены значительной длины и ширины. Подробно исследованы механизмы роста и структурные особенности междендритных лент кремния, а также германия и арсенида галлия.

§ 2. Распределение примесей между расплавом (раствором) и растущим кристаллом

Захват примеси растущим кристаллом определяется совместным протеканием объемных и поверхностных процессов на границе

¹ От греческого dendron — дерево.

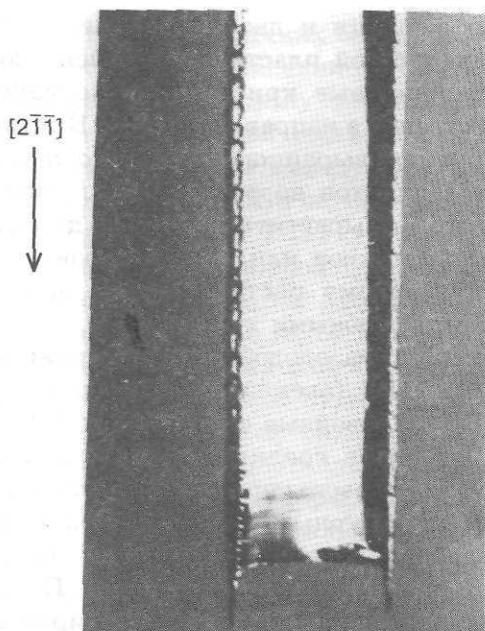


Рис. 19.5. Междендритная монокристаллическая лента кремния с тонкой двойниковой прослойкой

раздела фаз; захват примеси может быть равновесным и неравновесным. Равновесный захват описывается равновесными коэффициентами распределения примеси, а неравновесный — эффективными коэффициентами распределения примеси $k_{эф}$.

Равновесный захват примеси (в отсутствие адсорбции) осуществляется при условии

$$V_{н.р.} \ll \frac{D_{тв}}{a^*}, \quad (19.1)$$

где $D_{тв}$ — коэффициент диффузии примеси в твердой фазе; a^* — высота растущего слоя (в условиях нормального механизма роста a^* соизмерима с межатомным расстоянием).

Скорость нормального роста $V_{н.р.}$, обеспечивающая равновесный захват, зависит от природы примеси, например: для случая $D_{тв} = 10^{-10}$ см²/с и $a^* = 10^{-8}$ см значение $V_{н.р.} \leq 10^{-2}$ см/с.

При отсутствии адсорбции ($\Gamma = 0$, где Γ — адсорбция) значения k_0 могут быть определены из равновесных фазовых диаграмм.

Коэффициент распределения k_0 при постоянных температуре и давлении равен следующему выражению:

$$k_0 = C_{i_{тв}} / C_{i_{ж}}, \quad (19.2)$$

где $C_{i_{тв}}$, $C_{i_{ж}}$ — концентрация i -й примеси в твердой и жидкой фазе соответственно.

Методика определения k_0 (а также его расчета) в двойных системах рассмотрена в главе 8. При определении k_0 в тройной системе (например при определении значения k_0 примеси в двойном соединении AB в тройной системе « $A-B$ —примесь») необходимо указывать политермический разрез, на котором лежат взятые для расчета k_0 составы жидкой и твердой фаз, находящиеся в равновесии. Целесообразно эти составы выбирать на квазибинарных разрезах.

Коэффициенты распределения могут быть определены также непосредственно при росте кристаллов. Необходимо подчеркнуть, что значение k_0 , определенное из диаграммы фазового равновесия, отличается от значения k_0 , определенного при росте кристалла. Связано это с тем, что в фазовой диаграмме зафиксированы составы жидких и твердых фаз, находящихся в равновесии, когда $\mu_i^{тв} = \mu_i^{ж}$ и результирующая скорость роста $V_{н.р.}^{рез} = 0$. Очевидно, что при росте кристалла $\mu_i^{тв} < \mu_i^{ж}$, а скорость роста $V_{н.р.}$ всегда больше нуля, т. е. $V_{н.р.} > V_{н.р.}^{рез}$. В связи с этим различие в значениях k_0 (определенных из фазовой диаграммы и при росте) является принципиальным. Однако это различие, как правило, мало, и поэтому при описании равновесных процессов роста легированных монокристаллов широко используются величины k_0 , определенные из фазовых диаграмм.

Для многих неорганических веществ, в том числе и для многих полупроводников, существует корреляционная связь между k_0 и растворимостью в них примесей:

$$k_0 \sim C_{i_{max}}, \quad (19.3)$$

где $C_{i_{max}}$ — максимальная (предельная) равновесная растворимость примеси.

Так, например, в случае кремния и германия для примесей с $k_0 < 1$ экспериментально установлены следующие зависимости:

$$k_0^{\text{Si}} = \frac{C_{i_{\max}}^{\text{Si}}}{4,4 \cdot 10^{21}}; \quad (19.4)$$

$$k_0^{\text{Ge}} = \frac{C_{i_{\max}}^{\text{Ge}}}{5,2 \cdot 10^{21}}. \quad (19.5)$$

Размерность $C_{i_{\max}}$ в уравнениях (19.4) и (19.5) — число атомов в одном кубическом сантиметре (ат./см³). Существует ряд критериев (см. гл. 8 и 9), позволяющих оценить протяженность области твердых растворов на основе полупроводника, а следовательно, и значение $C_{i_{\max}}$. Дополнительно к ним введем новый критерий, учитывающий электронное строение растворителя и растворенного вещества (примеси)¹. Этот критерий позволяет сравнительно оценивать протяженность области твердых растворов замещения, образуемых элементами В-подгруппы в элементарных алмазоподобных полупроводниках и алмазоподобных соединениях, т. е. позволяет сравнительно оценивать величины $C_{i_{\max}}$ и k_0 . Назовем его критерием электронных различий и обозначим Φ_{ER} . Величина Φ_{ER} представляет собой разность (по модулю) между числом валентных электронов атома растворителя $N_{\text{вал.эл}}^0$ и числом валентных электронов атома примеси (растворенного вещества) $N_{\text{вал.эл}}^{\text{пр}}$.

$$\Phi_{\text{ER}} = N_{\text{вал.эл}}^0 - N_{\text{вал.эл}}^{\text{пр}}. \quad (19.6)$$

Величина Φ_{ER} позволяет сравнительно оценивать $C_{i_{\max}}$ и k_0 для примесей, расположенных в одном периоде:

$$k_0 \sim C_{i_{\max}} \sim \frac{1}{\Phi_{\text{ER}}}. \quad (19.7)$$

Проиллюстрируем верность корреляционной зависимости на примере величин k_0 и $C_{i_{\max}}$ растворенных в кремнии элементов, размещенных в 4 периоде Периодической системы Д. И. Менделеева.

Определим Φ_{ER} этих элементов (по отношению к кремнию) и сравним между собой их $C_{i_{\max}}$ и k_0 (табл. 19.1).

Из данных, приведенных в табл. 19.1, можно составить следующие неравенства:

$$\Phi_{\text{ER}}^{\text{Si-Ge}} < \Phi_{\text{ER}}^{\text{Si-Ga}} = \Phi_{\text{ER}}^{\text{Si-As}} < \Phi_{\text{ER}}^{\text{Si-Zn}} = \Phi_{\text{ER}}^{\text{Si-Se}} < \Phi_{\text{ER}}^{\text{Si-Cu}},$$

$$C_{\max}^{\text{Si-Ge}} > C_{\max}^{\text{Si-As}} > C_{\max}^{\text{Si-Ga}} > C_{\max}^{\text{Si-Zn}} > C_{\max}^{\text{Si-Se}},$$

$$k_{0\text{Si}}^{\text{Ge}} > k_{0\text{Si}}^{\text{As}} > k_{0\text{Si}}^{\text{Ga}} > k_{0\text{Si}}^{\text{Zn}} > k_{0\text{Si}}^{\text{Se}}. \quad (19.8)$$

Неравенства системы (19.8) свидетельствуют о верности зависимости (19.7), а следовательно, позволяют предположить, что величины $C_{i_{\max}}$ и k_0 , характеризующие ту часть меди (см. табл. 19.1), которая растворяется по типу замещения, будут меньше, чем $C_{i_{\max}}^{\text{Si-Zn}}$ и $k_{0\text{Si}}^{\text{Zn}}$.

Есть основания полагать, что критерий электронных различий можно использовать для оценки $C_{i_{\max}}$ и k_0 и для других типов растворителей. В рамках теории твердых растворов и теории легирования полупроводников целесообразна дальнейшая разработка критериев, подобных Φ_{ER} , учитывающих электронное строение атомов растворителя и растворенного вещества, лежащее в основе природы твердых растворов. Так, например, возможен критерий Φ_{NR} , представляющий собой разность между зарядами ядер растворителя и растворенного вещества, или, что то же самое, разность между всеми электронами атома растворителя и всеми электронами атома растворенного вещества, или раз-

Таблица 19.1. Критерии электронных различий, максимальная растворимость и равновесные коэффициенты распределения элементов 4 периода, растворенных в кремнии

Элемент (примесь в Si)	Порядковый номер (заряд ядра)	Φ_{ER}	$C_{i_{\max}}$, ат./см ³	k_0
Cu	29	3	$1,5 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Zn	30	2	$8 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ga	31	1	$2 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Ge	32	0	Неограниченная растворимость	0,33
As	33	1	$1,5 \cdot 10^{21}$	0,3
Se	34	2	$< 10^{15}$	$1 \cdot 10^{-8}$

¹Приведенные величины характеризуют медь, растворенную в кремнии как по типу внедрения, так и по типу замещения.

¹ Дашевский М. Я. Известия вузов. Материалы электронной техники. 2003. № 1. С. 22—26.

ность между порядковыми номерами растворителя и растворенного вещества. Такие критерии, помимо прочего, проливают дополнительный свет на природу твердых растворов. Например, использование критерия электронных различий в случае соединений $A^{III}B^V$ позволяет не только сравнительно оценить протяженность области твердых растворов замещения, образующихся на основе катионной или анионной подрешетки соединения, но и объяснить, почему элементы I—IIВ подгрупп замещают в основном атомы A^{III} , а элементы VIВ подгруппы — в основном атомы B^V -растворителя, а также почему элементы IVВ подгруппы в соединениях $A^{III}B^V$ являются амфотерными добавками (в узком смысле этого понятия).

Значения k_0 и $k_{эфф}$ некоторых примесей в ряде полупроводниковых материалов Si и Ge представлены в табл. 19.2¹.

В справочном издании «Кристаллизация из расплавов»² приведены чрезвычайно интересные графики периодической зависимости равновесных коэффициентов распределения многих элементов (примесей) в кремнии и германии от порядкового номера элемента. Графики построены для примесей, размещенных как в А-, так и в В-подгруппах, без учета природы твердого раствора, образованного примесями в кремнии и германии. В ряде случаев это сделало периодические зависимости менее четкими. В Приложении настоящего учебника представлены двойные диаграммы фазовых равновесий кремния и германия с элементами В-подгрупп, образующих преимущественно твердые растворы замещения. Из приведенных диаграмм видно, что существует периодическая корреляция между величи-

ной $C_{i_{max}}$ (а следовательно, и k_0) и величиной Φ_{ER} , характеризующей соответствующую систему «кремний (или германий) — элемент В-подгруппы».

Для кремния и германия существуют корреляционные зависимости между величиной равновесного коэффициента распределения примеси замещения и их тетраэдрическими радиусами.

На рис. 19.6 показаны эмпирические зависимости k_0 в германии от поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$ примесей³. Существование этих или аналогичных им зависимостей $k_0 = f(\Delta\sigma)$ дополнительно указывает на то, что разность поверхностных натяжений расплавов растворителя и примеси (в тех случаях, когда примесь в расплаве или растворе растворителя присутствует в тех же формах, что и в собственном расплаве) характеризует силы межатомного взаимодействия.

Величины k_0 являются концентрационно и ориентационно зависимыми, k_0 (ростовой) также зависит и от механизма роста кристалла. Рассмотрим зависимость k_0 (ростового) от параметров процесса роста при образовании

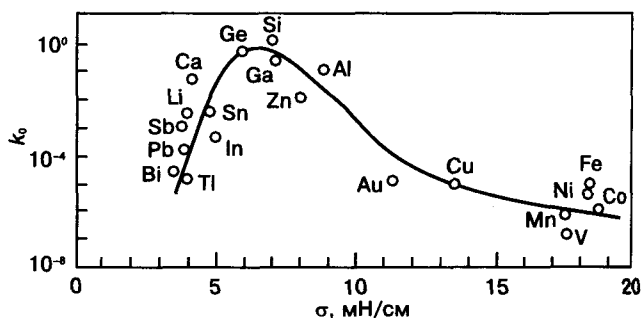


Рис. 19.6. Зависимость k_0 в германии от поверхностного натяжения ($\sigma_{ж-г}$) расплава легирующей добавки вблизи ее температуры кристаллизации

¹ Значения равновесных и эффективных коэффициентов, представленные в табл. 19.2, приведены по работам следующих авторов:

Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. — М.: Наука, 1967. — 372 с.

Металлургия и технология полупроводниковых материалов / Б. А. Сахаров, В. Н. Вигдорович, В. Н. Маслов и др. — М.: Металлургия, 1972. — 544 с.

Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. — М.: Мир, 1977. — 562 с.

Нашельский А. Я. Технология полупроводниковых материалов. — М.: Металлургия, 1987. — 336 с.

Мильвидский М. Г., Пелевин О. В., Сахаров Б. А. Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. — М.: Металлургия, 1974. — 392 с.

Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. — М.: Наука, 1990. — 212 с.

² Кристаллизация из расплавов / И. Бартел, Э. Буриг, К. Хайн, Л. Кухарж; Ред. К. Хайн, Э. Буриг) — М.: Металлургия, 1987. — 320 с.

³ Лазарев В. Б., Дашевский М. Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 1. С. 170 — 172.

кристалла по слоистому механизму. Захват примеси растущим кристаллом («замуровывание» примеси в кристалл) происходит в изломах фронта кристаллизации (в ступенях распространяющихся по фронту кристаллизации растущих слоев и т. п.)

Для оценки значения равновесного коэффициента распределения k_0 введем следующие обозначения: $\bar{W}$, W — вероятность захвата кристаллом примесного и собственного атома соответственно; $\bar{\omega}$, ω — частота попадания в излом примесного и собственного атома; $\bar{n}$, n — количество примесных и собствен-

ных атомов в единичном объеме расплава; $\bar{u}$, u — подвижность примесных и собственных атомов на границе раздела фаз.

По определению концентрации i -й примеси в твердой $C_{i_{тв}}$ и жидкой $C_{i_{ж}}$ фазах, а также k_0 равны

$$C_{i_{тв}} = \frac{\bar{\omega}\bar{W}}{\omega W + \bar{\omega}\bar{W}}; \quad (19.9)$$

$$C_{i_{ж}} = \frac{\bar{n}}{n + \bar{n}}; \quad (19.10)$$

Таблица 19.2. Равновесные коэффициенты распределения вблизи температуры кристаллизации и эффективные коэффициенты распределения (близкие к равновесным) для ряда примесей в Si, Ge, GaAs и InSb

Характеристики примеси			k_0		$k_{эфф}$	
Подгруппа	Период	Примесь и ее порядковый номер	Si	Ge	GaAs	InSb
IB	4	29 Cu	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
	5	47 Ag	$1 \cdot 10^{-4}$	$k_0^{As} < 10^{-6}$	$< 4,4 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
	6	79 Au	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	—	$1,9 \cdot 10^{-6}$
IIB	4	30 Zn	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,4	2,3
	5	48 Cd	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$< 0,02$	0,26
	6	80 Hg	$2 \cdot 10^{-4} > k_0^{Hg} > 2,5 \cdot 10^{-5}$	$k_0^{Hg} > 1,3 \cdot 10^{-5}$	—	—
IIIB	2	5 B	0,9	> 10	—	—
	3	13 Al	0,02	0,073	0,1	—
	4	31 Ga	$8 \cdot 10^{-3}$	0,087	$7 \cdot 10^{-3}$	—
	5	49 In	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—
	6	81 Tl	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,2	—
IVB	2	6 C	-0,07	—	0,2	—
	3	14 Si	1	5,5	0,14	0,1
	4	32 Ge	0,33	1	0,61	0,012
	5	50 Sn	0,016	$2 \cdot 10^{-2}$	$< 0,03$	0,057
	6	82 Pb	$k_0^{Pb} > 2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-5}$	0,016
VB	3	15 P	0,35	0,08	—	—
	4	33 As	0,3	0,02	—	—
	5	51 Sb	0,023	$3 \cdot 10^{-3}$	0,016	—
	6	83 Bi	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	—
VIB	3	16 S	$1 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	—	0,1
	4	34 Se	$1 \cdot 10^{-8}$	$k_0^{Se} < k_0^{As}$	—	0,17—0,3
	4	52 Te	$8 \cdot 10^{-6}$	$k_0^{Te} < 3 \cdot 10^{-3}$	—	0,47
VIA	4	24 Gr	$1 \cdot 10^{-8}$	—	$5,7 \cdot 10^{-4}$	—
VIIA	4	25 Mn	$1—10^{-5}$	10^{-6}	0,02	0,045
VIIIA	4	26 Fe	$(8—60) \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}	0,04
	4	27 Co	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
	4	28 Ni	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$

Точные значения k_0 неизвестны, в таблице приведены оценочные значения k_0 , установленные с помощью критерия $\Phi_{ер}$.

$$k_0 = \frac{C_{i_{\text{тв}}}}{C_{i_{\text{ж}}}} = \frac{\bar{\omega}\bar{W}(n + \bar{n})}{(\omega W + \bar{\omega}\bar{W})\bar{n}} =$$

$$= \frac{\bar{n}\bar{u}\bar{W}(n + \bar{n})}{(n\bar{u}W + \bar{n}\bar{u}\bar{W})\bar{n}} = \frac{n + \bar{n}}{(uW/\bar{u}\bar{W})n + \bar{n}}. \quad (19.11)$$

При $uW/\bar{u}\bar{W} \rightarrow 1$ значение $k_0 \rightarrow 1$.

Ясно, что $uW/\bar{u}\bar{W} \rightarrow 1$, когда растворенное вещество и растворитель близки по природе. Это положение подтверждают зависимости k_0 от максимальной растворимости примеси $C_{i_{\text{тв}}}$.

В тех случаях, когда при выращивании легированного монокристалла (монокристалла, легированного поверхностно-активной добавкой) на фронте кристаллизации образуются обогащенные легирующей добавкой слои (адсорбционные слои, $\Gamma \neq 0$), при оценке k_0 необходимо учитывать их состав. Определим равновесный коэффициент распределения $k_0^{\text{адс}}$ для случая, когда адсорбционные слои образуются со стороны как жидкой, так и твердой фазы. Адсорбционные слои будем рассматривать как поверхностные фазы, средняя концентрация i -й примеси в которых равна $C_{i_{\text{ж}}}^{\text{сп}}$ и $C_{i_{\text{тв}}}^{\text{сп}}$ соответственно. На основании уравнений гл. 14 можно записать

$$C_{i_{\text{ж}}}^{\text{сп}} = \frac{\Gamma_{i_{\text{ж}}}}{h_{\text{эфж}}} + C_{i_{\text{ж}}}; \quad (19.12)$$

$$C_{i_{\text{тв}}}^{\text{сп}} = \frac{\Gamma_{i_{\text{тв}}}}{h_{\text{эфтв}}} + C_{i_{\text{тв}}}, \quad (19.13)$$

где $h_{\text{эфж}}$ и $h_{\text{эфтв}}$ — толщина поверхностной фазы со стороны жидкой и твердой фазы соответственно. Тогда равновесный коэффициент распределения примеси в условиях адсорбции равен

$$k_0^{\text{адс}} = \frac{(\Gamma_{i_{\text{тв}}}/h_{\text{эфтв}}) + C_{i_{\text{тв}}}}{(\Gamma_{i_{\text{ж}}}/h_{\text{эфж}}) + C_{i_{\text{ж}}}}, \quad (19.14)$$

здесь Γ — поверхностное уплотнение вещества или адсорбция.

В условиях, когда $\Gamma_{i_{\text{тв}}} = 0$

$$k_0^{\text{адс}} = \frac{C_{i_{\text{тв}}}}{(\Gamma_{i_{\text{ж}}}/h_{\text{эфж}}) + C_{i_{\text{ж}}}}. \quad (19.15)$$

При $\Gamma_{i_{\text{тв}}} \rightarrow 0$ и $\Gamma_{i_{\text{ж}}} \rightarrow 0$

$$k_0^{\text{адс}} \rightarrow k_0. \quad (19.16)$$

Из изложенного также следует, что значения k_0 при кристаллизации из больших объемов и тонких слоев расплавов (растворов) — особенно при получении нанокристаллов и наноструктур — могут быть различными.

Как уже было сказано выше, эффективные коэффициенты распределения описывают процесс захвата примеси в условиях роста, отличных от равновесных. Введем следующие эффективные коэффициенты.

Коэффициент распределения у фронта кристаллизации, определяемый как

$$k^* = \frac{C_{i_{\text{тв}}}^*}{C_{i_{\text{ж}}}^*}, \quad (19.17)$$

где $C_{i_{\text{тв}}}^*$, $C_{i_{\text{ж}}}^*$ — концентрации i -й примеси в твердой и жидкой фазах у фронта кристаллизации.

Эффективный коэффициент распределения равен

$$k_{\text{эф}} = \frac{C_{i_{\text{тв}}}^{\text{сп}}}{C_{i_{\text{ж}}}^{\text{сп}}}. \quad (19.18)$$

Здесь $C_{i_{\text{тв}}}^{\text{сп}}$, $C_{i_{\text{ж}}}^{\text{сп}}$ — средние концентрации i -й примеси в твердой и жидкой фазах соответственно.

Существует связь между значениями эффективного коэффициента распределения, параметров процесса и равновесного коэффициента распределения примеси:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-V_{\text{н.р.}} \delta / D_{\text{ж}})}, \quad (19.19)$$

где $V_{\text{н.р.}}$ — нормальная скорость роста; δ — толщина диффузионного слоя, в котором перенос примеси осуществляется только за счет процессов диффузии (δ зависит от парамет-

ров процесса выращивания кристалла); $D_{\text{ж}}$ — коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе. Уравнение (19.19) называют уравнением Бартона—Прима—Слихтера.

В табл. 19.2 приведены значения эффективных коэффициентов распределения, несущественно отличающихся от равновесных коэффициентов распределения; для ряда примесей в арсениде галлия и антимониде индия существуют зависимости подобных $k_{\text{эф}}$ от физических и физико-химических параметров растворителя и растворенного вещества.

Из анализа уравнения (19.19) следует, что при $V_{\text{н.р}} \rightarrow \infty$ значение $k_{\text{эф}} \rightarrow 1$. Если $V_{\text{н.р}} \neq \text{const}$, то в процессе роста изменяется $k_{\text{эф}}$ и в выращиваемом кристалле наблюдается слоистое распределение примеси.

В случае роста частично ограненных монокристаллов процесс захвата примеси описывают коэффициентом распределения за гранью (вне ограненной части монокристалла) $k_{\text{з.г}}$ и коэффициентом распределения на грани (в ограненной части монокристалла) $k_{\text{н.г}}$:

$$k_{\text{з.г}} = \frac{C_{\text{тв.з.г}}}{C_{\text{ж}}}; \quad k_{\text{з.г}} \rightarrow k_{\text{эф}}; \quad (19.20)$$

$$k_{\text{н.г}} = \frac{C_{\text{тв.н.г}}}{C_{\text{ж.п.г}}}, \quad (19.21)$$

где $C_{\text{тв.з.г}}$, $C_{\text{тв.н.г}}$ — концентрация примеси в твердой фазе за гранью и на грани соответственно; $C_{\text{ж.п.г}}$ — концентрация примеси в жидкой фазе перед гранью.

В частично ограненных монокристаллах существует специфическая неоднородность, получившая название «**эффекта грани**», связанная с тем, что в общем случае

$$k_{\text{з.г}} \neq k_{\text{н.г}} \quad (19.22)$$

Эффект грани характеризуется коэффициентом неоднородности

$$R = \frac{k_{\text{н.г}}}{k_{\text{з.г}}}. \quad (19.23)$$

Если монокристалл полупроводника легирован электрически активной примесью (на-

пример, простым донором) и она при температуре исследования монокристалла полностью ионизована и определяет концентрацию основных носителей, уравнение (19.23) можно преобразовать к следующему виду:

$$R = \frac{k_{\text{н.г}}}{k_{\text{з.г}}} = \frac{C_{\text{тв.н.г}}}{C_{\text{ж.п.г}}} \frac{C_{\text{ж}}}{C_{\text{тв.з.г}}} =$$

$$= \frac{n_{\text{н.г}}}{n_{\text{з.г}}} \frac{C_{\text{ж}}}{C_{\text{ж.п.г}}} \approx \frac{n_{\text{н.г}}}{n_{\text{з.г}}},$$

где $n_{\text{н.г}}$, $n_{\text{з.г}}$ — концентрации электронов на грани и в области монокристалла, лежащей за гранью, соответственно.

Развитие эффекта грани при выращивании монокристаллов приводит к канальной неоднородности (рис. 19.7). В общем случае R больше у поверхностно-активных, чем у поверхностно-инактивных примесей. Коэффициент неоднородности является концентрационно зависимой величиной: в ряде случаев с ростом концентрации примеси $R \rightarrow 1$. Кроме того, R зависит от условий роста кристалла. Эффект грани в алмазоподобных веществах и соединениях преимущественно связан с развитием плоскостей $\{111\}$. На рис. 19.7, а показан монокристалл InSb с эффектом грани, выращенный в направлении $B\langle\bar{1}\bar{1}\bar{1}\rangle$. В кристалле виден характерный центральный канал с иным содержанием примеси, чем в объеме, что связано с захватом примеси плоскостями $B(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Одна из причин эффекта грани — так называемое концентрационное переохлаждение расплава на некотором участке фронта кристаллизации, приводящее к тому, что на этом участке развивается рост определенной кристаллографической грани. Под **концентрационным переохлаждением** понимают явление пересыщения расплава (раствора), возникающее из-за накопления на фронте кристаллизации примеси, перераспределяемой между расплавом (раствором) и растущим кристаллом, при этом температура в расплаве (растворе) ниже температуры ликвидуса.

Схема возникновения концентрационного переохлаждения (рис. 19.8) при выращивании кристалла, легированного примесью с $k_{\text{эф}} < 1$,

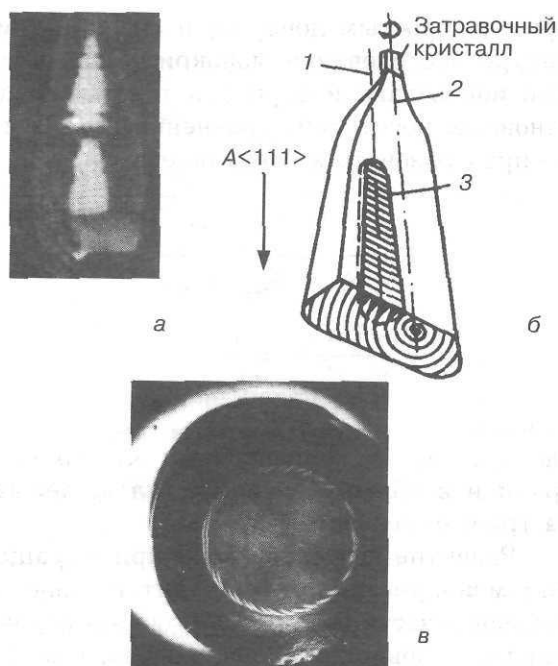


Рис. 19.7. Эффект грани в монокристаллах антимонида индия, выращенных по методу Чохральского: а — автордиограмма продольного сечения по плоскости (110) монокристалла InSb, легированного теллуром, с эффектом грани; б — схема образования в монокристалле антимонида индия канала, связанного с эффектом грани при несовпадении направления теплоотвода и оси, вокруг которой вращается монокристалл (1 — термическая ось; 2 — ось вращения; 3 — канал); в — протравленное поперечное сечение по плоскости A(111) монокристалла антимонида индия, выращенного в условиях, приведенных на рис. 19.7, б

показывает распределение температуры в расплаве при наличии (кривая 1) и отсутствии (кривая 2) концентрационного переохлаждения для одного и того же распределения примеси в расплаве (рис. 19.8, а). На рис. 19.8, б также нанесена кривая 3 равновесных температур кристаллизации T_L расплавов (растворов), составы которых показаны на рис. 19.8, а, причем каждому составу на кривой $C = f(x)$ соответствует свое значение T_L .

Концентрационное переохлаждение возникает при условии $dT/dx \ll dT_L/dx$ (кривая 1) и значительной по протяженности области переохлажденного расплава (см. рис. 19.8, б). Таким образом, одним из способов избежать концентрационного переохлаждения (а следовательно, и неоднородностей в монокристаллах, связанных с эффектом грани) является создание тепловых условий в распла-

ве (растворе), обеспечивающих снятие концентрационного переохлаждения. Если легированный монокристалл в процессе роста ограничивается кристаллографическими плоскостями, принадлежащими разным семействам, то в монокристалле может возникать неоднородность в распределении примеси, связанная с различным захватом ее разными гранями. Неоднородное распределение примеси, обусловленное описанным явлением, получило название «эффекта песочных часов», частным случаем которого является эффект грани. Концентрационное переохлаждение при выращивании сильнолегированных монокристаллов может привести к возникновению в кристалле ячеистой структуры.

§ 3. Выращивание монокристаллов с однородным или заданным распределением примесей

Методы выращивания монокристаллов с однородным или заданным распределением примесей рассмотрим применительно к способу нормальной (направленной) кристаллизации, отличительной особенностью которой

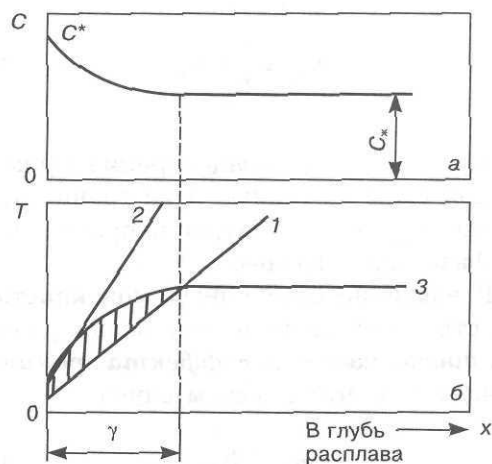


Рис. 19.8. Распределение концентрации примеси (а) и температуры (б) у фронта кристаллизации в расплаве, приводящее к возникновению концентрационного переохлаждения: 1, 2 — распределение температуры при наличии и в отсутствие концентрационного переохлаждения; 3 — кривая равновесных температур кристаллизации. Начало координат совмещено с положением фронта кристаллизации (γ — протяженность переохлажденной области у фронта кристаллизации при распределении температуры в расплаве по кривой 1)

является то, что она происходит из полностью расплавленной загрузки, и к способу зонной кристаллизации. Методами направленной кристаллизации (Чохральского, Бриджмена, Степанова) преимущественно получают монокристаллы, предназначенные для использования в приборах. Эти методы — если не вводить специального изменения параметров процесса — не обеспечивают выращивание однородно легированных монокристаллов. Запишем уравнение распределения примесей в процессе направленной кристаллизации:

$$C_{i_{\text{тв}}} = k_{\text{эф}} C_{i_{\text{ож}}} (1 - g)^{k_{\text{эф}} - 1}, \quad (19.24)$$

где $C_{i_{\text{ож}}}$ — исходная концентрация i -й примеси в расплаве; g — доля закристаллизовавшегося расплава.

Как следует из уравнения (19.24), при выводе которого был сделан ряд допущений, чем больше $k_{\text{эф}}$ отличается от единицы, тем менее однороден (макронеоднороден) выращенный монокристалл.

Однородные (макрооднородные) монокристаллы ($C_{i_{\text{тв}}} = \text{const}$) получают методами, которые можно объединить в две группы, основанные на следующем:

1) на поддержании постоянной концентрации примеси в расплаве и постоянным коэффициентом распределения примеси в процессе выращивания;

2) на программном изменении $k_{\text{эф}}$ в процессе выращивания монокристалла.

По методам, относящимся к первой группе, для поддержания постоянной концентрации примеси в расплаве его питают твердой, жидкой или газообразной фазой, состав которой рассчитывают по формулам, соответствующим тому или иному методу. В качестве примера приведем схемы метода подпитки твердой фазы (метод Петрова и его варианты), метода «плавающего тигля» и метода жестко закрепленных сообщающихся сосудов — МЖЗСС (см. рис. 19.10).

Метод подпитки расплава твердой фазой. Этот метод был предложен в 1954 г. проф. Д. А. Петровым и назван его именем. Метод Петрова основан на поддержании в процессе выращивания легированного монокристалла

постоянной концентрации примеси в расплаве ($C_{i_{\text{ж}}}^* = \text{const}$) за счет питания расплава твердой фазой и поддержания постоянным эффективного коэффициента распределения примеси ($k_{\text{эф}i} = \text{const}$). В результате концентрация примеси в растущем монокристалле ($C_{i_{\text{тв}}}$) поддерживается постоянной:

$$C_{i_{\text{тв}}} = \text{const}, \text{ так как } C_{i_{\text{тв}}} = k_{\text{эф}i} C_{i_{\text{ж}}}^*.$$

Состав подпитывающей твердой фазы может быть различным, и это определяет параметры процесса выращивания однородно легированного монокристалла. Рассмотрим два примера.

Первый — выращивание монокристалла при

$$C_{i_{\text{под.тв.ф}}} = C_{i_{\text{тв}}}^*. \quad (19.25)$$

В этом случае объем подпитывающей твердой фазы $V_{\text{под.тв.ф}}$, расплавляемой в единицу времени, равен объему легированного монокристалла $V_{\text{в.м}}$, выращиваемому в единицу времени:

$$V_{\text{под.тв.ф}} = V_{\text{в.м}}. \quad (19.26)$$

Второй пример — выращивание монокристалла, легированного примесью с $k_{\text{эф}} < 1$, подпитку при этом можно осуществлять чистой твердой фазой ($C_{i_{\text{под.тв.ф}}} = 0$). В этом случае объем подпитывающей твердой фазы, расплавляемый в единицу времени, меньше объема легированного монокристалла, выращиваемого в единицу времени. Можно показать, что

$$V_{\text{под.тв.ф}} = V_{\text{в.м}}(1 - k_{\text{эф}}). \quad (19.27)$$

В первом случае — при выращивании монокристалла в условиях уравнения (19.26) — объем расплава, из которого выращивают монокристалл, остается постоянным в течение всего процесса выращивания однородно легированного монокристалла. Во втором случае — при выращивании монокристалла в условиях уравнения (19.27) — объем расплава уменьшается в течение процесса выращивания однородно легированного монокристалла.

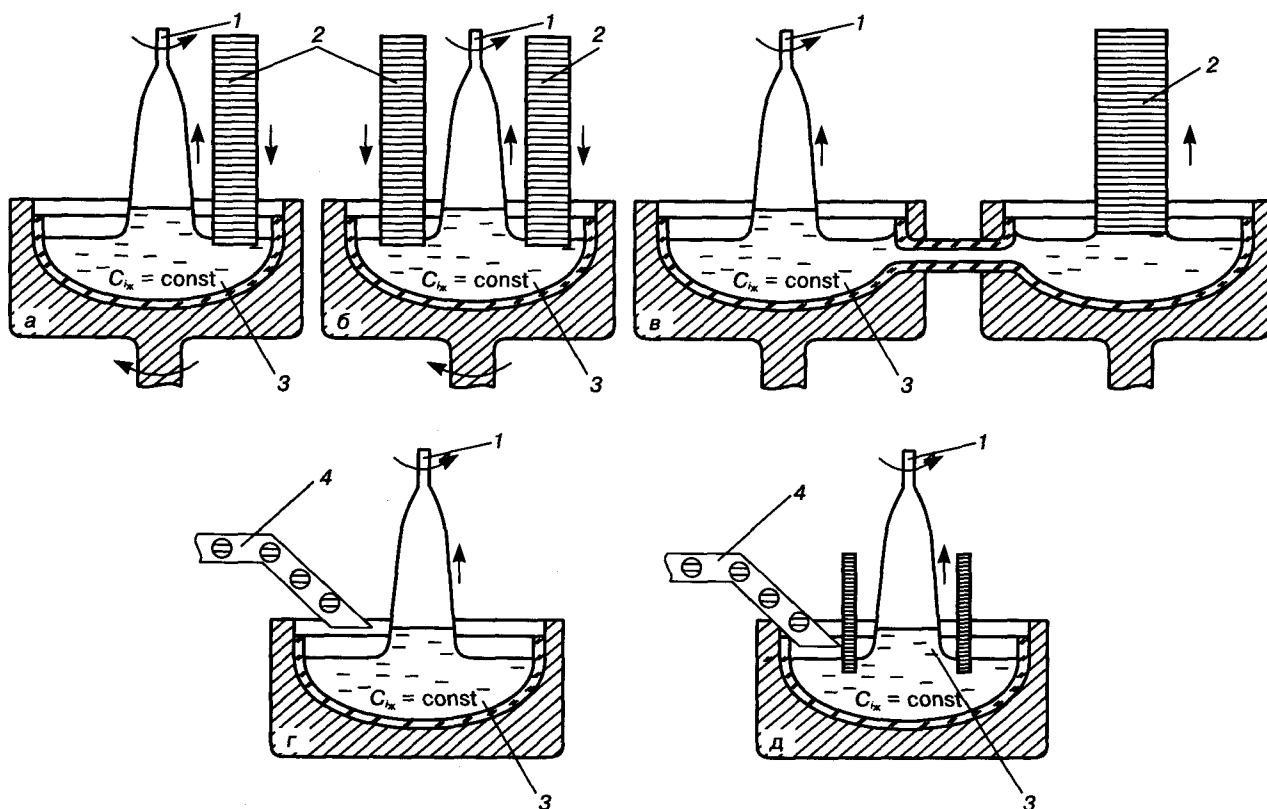


Рис. 19.9. Варианты метода выращивания однородно легированных монокристаллов путем подпитки расплава твердой фазой (метод Петрова): а — подпитка расплава одним монокристаллом (или поликристаллом); б — подпитка расплава несколькими монокристаллами (или поликристаллами); в — подпитка расплава монокристаллом (или поликристаллом) через промежуточный расплав; г — подпитка расплава гранулами; д — подпитка расплава гранулами через промежуточный расплав; 1 — выращиваемый монокристалл; 2 — расплавляемый кристалл; 3 — рабочий расплав; 4 — гранулы

Подпитывающая твердая фаза может представлять собой монокристалл, поликристалл, кристаллические гранулы и т. п.

Варианты метода Петрова, отличающиеся, в том числе, и строением подпитывающей фазы, схематично показаны на рис. 19.9.

При реализации каждая из приведенных схем имеет свои достоинства и недостатки. Следует отметить, что к достоинствам схем, связанных с подпиткой расплава с помощью кристаллических гранул (см. рис. 19.9 г и д), относится то, что на их основе можно организовать процесс непрерывного выращивания монокристаллов. Для этого ростовая установка (например установка для выращивания монокристаллов по способу Чохральского) должна иметь дополнительный блок, обеспечивающий независимую подачу в не-

обходимых количествах кристаллических гранул в расплав. Объем расплава в таком процессе может быть значительно меньше, чем объем выращиваемого монокристалла. Это особенно важно при реализации процессов выращивания монокристаллов большой массы, например легированных монокристаллов массой 200 кг и больше.

Метод жестко закрепленных сообщающихся сосудов. Метод МЖЗСС (см. рис. 19.10) основан на том, что постоянная концентрация примеси во внутреннем сосуде 1, из которого происходит выращивание кристалла, поддерживается за счет питания его расплавом из внешнего сосуда 2 (см. рис. 19.10, б, в). Концентрация примеси во внешнем и внутреннем сосудах и соотношения между их размерами определяются величиной $k_{зф}$. Метод по-

звояет выращивать монокристаллы и с программным распределением примесей, например при использовании конструкции, показанной на рис. 19.10, г.

При получении однородных монокристаллов с помощью второй группы методов во время выращивания изменяют параметры процесса, от которых зависит $k_{эф}$. Такими параметрами могут быть как скорость выращивания кристалла, так и скорость его вращения.

Для получения однородных монокристаллов (особенно микрооднородных) эти методы менее эффективны, чем те, в которых концентрация примеси в расплаве поддерживается постоянной, так как при осуществлении первых монокристаллы растут в непрерывно изменяющихся условиях.

Проблема получения однородных (макро- и микро-) монокристаллов полупроводников приобретает все большее значение, в первую очередь в случае монокристаллов, используемых для создания на их основе интегральных

схем с большой плотностью активных компонентов в малых объемах, например для монокристаллов кремния, на базе которого создаются большие и сверхбольшие интегральные схемы.

Наряду с методами выращивания однородных монокристаллов разработаны способы, позволяющие получать монокристаллы с заданным распределением примеси, в частности метод создания электронно-дырочных структур непосредственно при выращивании монокристаллов (метод тянутых $p-n$ -переходов). В одном из его вариантов расплав (или раствор) легируют акцепторной и донорной добавкой, при этом добавки выбирают, например, так, что значение $k_{эф}$ донорной добавки существенно зависит от скорости выращивания, а $k_{эф}$ акцепторной практически не зависит от скорости выращивания. Во время выращивания кристалла изменяют скорость по программе, чтобы заданные области кристалла содержали преимущественно либо донорную, либо акцепторную добавки.

Кристаллы полупроводников выращивают и по способу зонной перекристаллизации. Для этого способа также разработаны методы получения однородных кристаллов или кристаллов с заданным распределением примесей. Следует отметить, что способ зонной перекристаллизации без модификаций обеспечивает получение кристаллов, однородных по составу на значительной части их длины. Однородный участок начинается с того момента, когда состав выращиваемого кристалла совпадает с составом исходного материала: с этого мгновения кристалл растет из расплавленной зоны постоянного состава (зона подпитывается материалом того же состава, что и выращиваемый кристалл; при этом $C_{ж} = \text{const}$, и если $k_{эф} = \text{const}$, то $C_{тв} = k_{эф}C_{ж} = \text{const}$). Ниже приведено уравнение, описывающее распределение примесей в процессе зонной перекристаллизации:

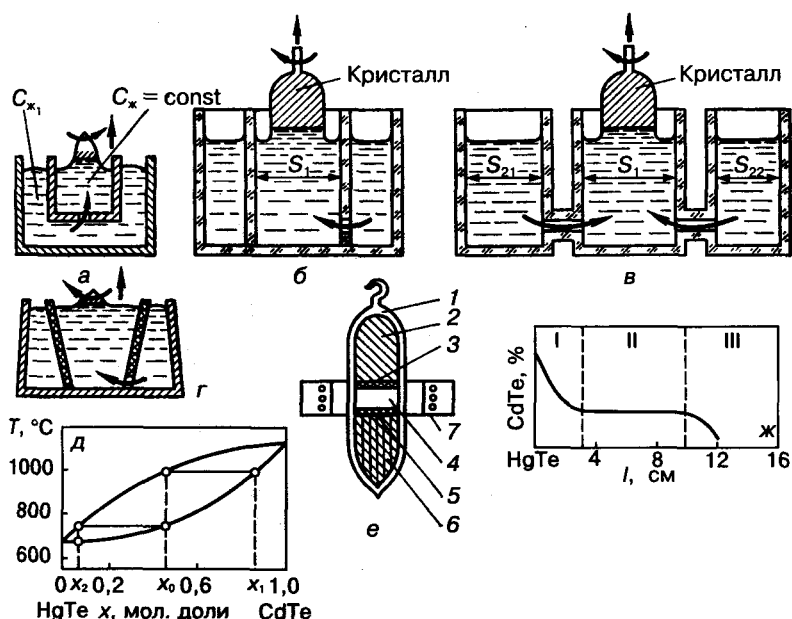


Рис. 19.10. Методы получения монокристаллов с однородным или заданным распределением примесей: а — метод плавающего тигля; б, в, г — метод жестко закрепленных сообщающихся сосудов; д — квазибинарный разрез HgTe—CdTe; е — схема установки для выращивания кристаллов по способу зонной перекристаллизации (1 — кварцевая ампула; 2 — исходная загрузка; 3, 5 — расплавленные зоны; 4 — паровая подушка (пары ртути); 6 — выращиваемый кристалл; 7 — нагреватель); ж — распределение концентрации компонентов по длине выращенного кристалла

$$C_{\text{тв}} = C_{\text{ж0}} \left[1 - (1 - k_{\text{эф}}) \exp \left(-\frac{k_{\text{эф}} l}{b} \right) \right], \quad (19.28)$$

где l — длина перекристаллизованной части слитка; b — длина расплавленной зоны.

В качестве примера рассмотрим методику выращивания кристаллов твердых растворов $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$. Составы этих твердых растворов в системе $\text{Hg}-\text{Cd}-\text{Te}$ лежат на квазибинарном разрезе $\text{HgTe}-\text{CdTe}$ (см. рис. 19.10, д). Соединения HgTe и CdTe относятся к соединениям типа $A^{II}B^{VI}$, твердые растворы, образованные этими соединениями, используют для создания на их основе фотоприемников инфракрасного излучения. На рис. 19.10, д указан состав исходной загрузки X_0 , помещенной в кварцевую ампулу. Ампулу закладывают в установку и расплавляют зону в исходном материале. Зона разделена паровой подушкой — парами ртути (см. рис. 19.10, е). После создания зоны ампулу перемещают в нижнюю часть установки. Капли раствора падают в нижнюю часть зоны, из которой кристаллизуется твердая фаза. Температуру зоны изменяют в соответствии с фазовой диаграммой. Распределение состава по длине l выращенного кристалла показано на рис. 19.10, ж. По характеру распределения можно выделить в кристалле три участка (соответствующие составы указаны также на рис. 19.10, д).

I. Состав изменялся от X_1 до X_0 . Состав зоны непостоянен.

II. Однородный участок состава X_0 . Зона подпитывалась материалом состава X_0 . При этом составы выращенного кристалла и расплавляемого материала совпадали.

III. Состав изменялся от X_0 до X_2 . Длина этого участка равна длине зоны; он кристаллизовался последним, без подпитки (фактически в условиях нормальной кристаллизации).

Для получения однородных монокристаллов важен также учет движения расплава (раствора) в процессе кристаллизации. В земных условиях в результате естественной и вынужденной конвекции в расплавах (растворах) возникают потоки жидкости. Существование потоков расплава (раствора) может привести к тому, что даже в условиях поддержания в

целом постоянной концентрации примеси в расплаве он будет локально неоднородным по составу, а следовательно, неоднородным будет и выращиваемый из него монокристалл. Потоки в расплавах (растворах), связанные с естественной конвекцией, возникают из-за градиентов температуры, плотности, поверхностного натяжения и др. Поэтому следует стремиться к тому, чтобы значения градиентов этих величин были сведены к минимуму. Влияют на движение в расплавах (растворах) и магнитные поля, в которых изменяются характер и интенсивность движения жидкости. Распределение примесей в расплаве (а соответственно и в монокристалле) определяют и другие факторы, в том числе воздействие на расплав ультразвуком, вибрацией, различными излучениями.

Интересные перспективы открываются в области изучения процессов выращивания монокристаллов в условиях космоса: в частности, из-за резкого снижения в расплавах и растворах естественной конвекции и проявления в расплавах (в большей степени, чем в земных условиях) термокапиллярной и концентрационно-капиллярной конвекции

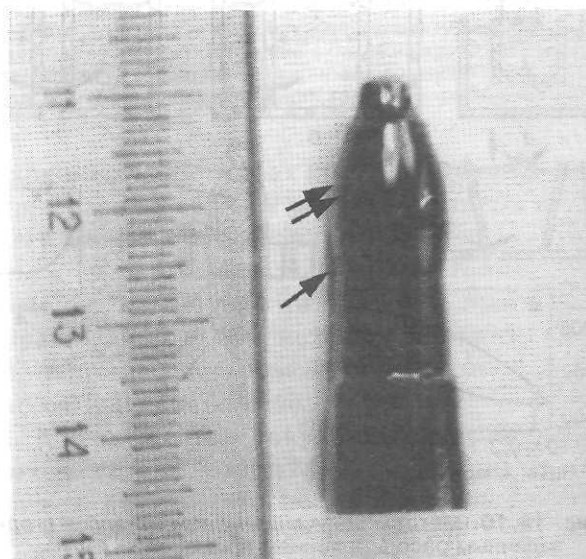


Рис. 19.11. Монокристалл (монокристаллическая «капля») кремния, легированный германием и бором, выращенный в направлении $\langle 111 \rangle$ в условиях микрогравитации (в условиях космоса). Стрелкой указан фронт затравления монокристалла, двойной стрелкой — монокристалл, выросший в условиях микрогравитации

(конвекции Марангони), вызванных градиентами поверхностного натяжения на границах «жидкость—пар» и «жидкость—кристалл» ($\nabla\sigma_{ж-п}$ и $\nabla\sigma_{ж-тв}$ соответственно). Управление конвективными потоками, обусловленными градиентами поверхностного натяжения, в расплавах и растворах, размещенных в космическом пространстве, позволит влиять на процессы распределения примесей в кристаллах. Ведутся исследования по изучению процессов роста в условиях космического пространства (в условиях микрогравитации) многих полупроводниковых веществ, в том числе германия, кремния (рис. 19.11), антимонида индия, арсенида галлия, антимонида галлия, твердых растворов системы «теллурид ртути—теллурид кадмия» и др. Особый интерес представляет изучение процессов роста монокристаллов полупроводниковых веществ, легированных поверхностно-активными или поверхностно-инактивными добавками. По-видимому, учет поверхностной природы легирующей добавки позволит целенаправленно влиять на развитие (или подавление) конвекции Марангони в расплаве или растворе, а следовательно, и на распределение легирующих добавок в монокристаллах, выращенных в условиях микрогравитации.

§ 4. Выращивание совершенных монокристаллов

Механизмы роста позволяют (см. гл. 19, § 1) получать монокристаллы практически любого элементарного полупроводника, соединения или твердого раствора свободными от ростовых неравновесных дефектов. Однако вблизи температуры кристаллизации растущий монокристалл нелегированного вещества содержит собственные точечные дефекты (СТД); атомы (молекулы) фоновых примесей (примесные точечные дефекты — ТДФ), а легированный монокристалл — еще и атомы (молекулы) легирующих примесей (примесные точечные дефекты — ТДЛ).

Равновесные концентрации СТД, ТДФ и ТДЛ зависят от температуры (см. гл. 8, 9, 13). Поэтому при постростовом охлаждении монокристаллы, как правило, становятся пересы-

щенными твердыми растворами по СТД, ТДФ и ТДЛ, причем величина пересыщения по разным типам точечных дефектов может быть различной. В связи с этим в ходе постростового охлаждения и других видов термической обработки в монокристаллах могут проходить процессы распада пересыщенных твердых растворов. В большинстве случаев эти процессы приводят к образованию новых дефектов (вторичных дефектов).

Кинетика процессов распада пересыщенных по СТД твердых монокристаллических растворов, свободных от неравновесных дефектов (например, твердых растворов на основе бездислокационных монокристаллов), отличается от кинетики распада твердых монокристаллических растворов, содержащих неравновесные дефекты (в частности твердых растворов на основе монокристаллов, содержащих дислокации). Следовательно, типы вторичных дефектов, скорость их образования, их концентрация в бездислокационных монокристаллах и монокристаллах, содержащих дислокации, могут быть различными. И первичные, и вторичные дефекты влияют на физические свойства монокристаллов полупроводниковых веществ.

Ниже рассмотрены источники образования некоторых ростовых дефектов и дефектов, возникающих в ходе постростового охлаждения монокристаллов; кинетика процесса распада пересыщенных по СТД монокристаллических твердых растворов; основы процессов выращивания совершенных монокристаллов полупроводников и возможные пути управления в них концентрацией первичных и вторичных дефектов, в том числе в монокристаллах, выращиваемых в промышленных условиях.

Анализ развития промышленных технологий выращивания монокристаллов полупроводников (например кремния, германия, арсенида галлия) показывает, что непрерывно увеличиваются размеры выращиваемых монокристаллов (в том числе их диаметр) и такая тенденция, по-видимому, сохранится надолго. Связано это с тем, что в микро- и оптоэлектронике получили развитие групповые технологии изготовления приборов, оптими-

зация которых делает экономически целесообразным изготовление приборов на пластинах больших размеров. Переход (при выращивании монокристаллов полупроводников) от меньших диаметров к большим — это всегда качественный скачок в технологической цепочке «монокристалл — монокристаллическая пластина — приборная структура — полупроводниковые приборы», связанный с решением большого числа сложных физических, материаловедческих, экологических и технологических задач.

Во время роста кристаллов образуются СТД и могут возникнуть неравновесные дефекты. Точечные дефекты (вакансии, вакансионные комплексы, межузельные атомы, дефекты Френкеля и т. п.) формируются, по видимому, в равновесных концентрациях, если условия роста мало отличаются от равновесных. В то же время при выращивании кристалла в существенно неравновесных условиях он может «захватывать» точечные дефекты в концентрациях, значительно превышающих равновесные. В общем случае для получения при выбранной температуре кристаллов с равновесной концентрацией точечных дефектов должны быть обеспечены условия аннигиляции и рекомбинации неравновесных точечных дефектов при охлаждении кристалла от температуры роста до выбранной. Например, один из путей аннигиляции вакансий — сток вакансий к поверхности кристалла и аннигиляция на поверхности. Время, необходимое для стока вакансий, в первом приближении можно оценить из соотношения

$$\tau \sim \frac{L^2}{D_v}, \quad (19.29)$$

где L — длина пути вакансий; D_v — коэффициент диффузии вакансий.

Точечные дефекты рекомбинируют при взаимодействии друг с другом, а также с дислокациями, обеспечивая переползание последних, и другими дефектами. В общем случае точечные дефекты в неравновесных концентрациях присутствуют в быстро охлажденных

кристаллах (кристаллах с «замороженными» дефектами), и в первую очередь быстро охлажденных бездислокационных монокристаллах. В бездислокационных монокристаллах возникают скопления точечных дефектов — кластеры точечных дефектов, получившие название **микродефектов**. Бездислокационные монокристаллы содержат, как правило, точечные дефекты в неравновесных концентрациях, особенно монокристаллы больших размеров (в настоящее время уже выращивают бездислокационные монокристаллы кремния диаметром ~400 мм и массой более 100 кг)¹, поскольку в них не получают должного развития процессы аннигиляции и рекомбинации избыточных точечных дефектов. В связи с этим монокристалл, в котором точечные дефекты находятся в неравновесных концентрациях (избыточные точечные дефекты), представляет собой твердый раствор, пересыщенный по точечным дефектам. В таком монокристалле получают развитие процессы образования микродефектов — процессы распада пересыщенного по точечным дефектам раствора, а сами микродефекты являются результатом процесса распада. В формировании микродефектов в кристаллах могут принимать участие и примеси.

Помимо равновесных точечных дефектов, при кристаллизации и постростовом охлаждении кристалла в нем могут возникать такие неравновесные дефекты, как дислокации, малоугловые границы, двойники. Эти дефекты встречаются и в моно-, и в поликристаллах. В поликристаллах наряду с перечисленными неравновесными дефектами присутствуют и другие, в том числе основной дефект поликристаллов — границы зерен. Однако принципиальным является положение, что монокристаллы практически всех элементарных веществ и соединений и равновесных при температуре кристаллизации твердых растворов могут быть выращены бездислокационными, т. е. свободными от ростовых неравновесных дефектов.

Рассмотрим образование дислокаций при выращивании кристаллов.

¹ Yamagushi H., Minami H., Misawa T. (По работе Taishi T., Huang X., Fukami T., Hoshikawa K.) // Jap. J. Appl. Phys. Lett. 2000. Pt. 2. V. 39. N 3A/B. P. L191—L194.

Источниками образования дислокаций в выращиваемом кристалле могут быть термические напряжения в кристалле, примеси, вакансионные скопления, а также дислокации затравочного кристалла (при определенных условиях ряд типов дислокаций может наследоваться выращиваемым кристаллом), а также ростовые дислокации (винтовые дислокации и дислокации с большой винтовой компонентой). Релаксация термических напряжений приводит к возникновению дислокаций в температурном интервале пластичности кристалла. Например, интервал пластичности германия и кремния составляет ~600—943 и ~900—1412 °С. Энергия размножения дислокаций намного меньше энергии их образования. Поэтому при одних и тех же термических напряжениях плотность дислокаций больше в кристалле, содержащем источники дислокаций (см. гл. 13). На рис. 19.12 приведена макрофотография бездислокационного монокристалла кремния, полученного по методу Чохральского и подвергнутого действию теплового удара: во время выращивания его на несколько секунд полностью вытягивали из расплава и затем вновь погружали в расплав. Действие термических напряжений не вызвало возникновения дислокаций в бездислокационном монокристалле, тогда как такая же термообработ-

ка монокристаллов, в которых присутствовало хотя бы несколько дислокаций, привела к появлению в них большого числа дислокаций.

В монокристаллах термические напряжения $\sigma_{\text{терм}}$ обусловлены наличием осевых и радиальных температурных градиентов. В первом приближении плотность дислокации N_D в кристалле, вызываемая релаксацией термических напряжений, равна

$$N_D \approx \frac{\alpha}{b} \frac{dT}{dz} = \frac{\alpha}{b} \nabla T_z, \quad (19.30)$$

где α — коэффициент линейного расширения; b — вектор Бюргерса; dT/dz или ∇T_z — осевой градиент температур в кристалле.

Уравнение, описывающее зависимость плотности дислокаций от радиального градиента температур в кристалле со значительными радиальными градиентами температур, аналогично уравнению (19.30).

Величины осевых температурных градиентов зависят от интенсивности охлаждения выращиваемого кристалла (главным образом интенсивности теплоотвода вдоль оси роста). На значения радиальных температурных градиентов влияют степень асимметрии теплового поля, в котором выращивают монокристалл, и соотношение величин тепловых потоков вдоль оси растущего кристалла и с его поверхности.

При значительных и заметно анизотропных термических напряжениях дислокации располагаются в плоскостях скольжения или группируются в малоугловые границы. Например, при выращивании монокристаллов германия и кремния в направлениях $[111]$ на поперечных сечениях монокристаллов по плоскости (111) в тех случаях, когда центральные части монокристалла подвергнуты действию термических напряжений сжатия, выходы дислокаций лежат в направлении $\langle 110 \rangle$, а сами дислокации — в плоскостях скольжения $\{111\}$. В тех же случаях, когда в центральных областях действуют термические растягивающие напряжения, дислокации группируются в малоугловые границы, приблизительно параллельные $\langle 112 \rangle$ (рис. 19.13)¹.



Рис. 19.12. Бездислокационный монокристалл кремния, подвергнутый интенсивному тепловому удару при выращивании. Положение фронта затравления после повторного погружения в расплав указано стрелками. Монокристалл продекорирован медью и снят в инфракрасном излучении. Тепловой удар не привел к появлению дислокаций

¹ Daschewsky M. J., Eidenson A. M. // Krist. und Technik. 1979. Bd. 14. N 11. S. 29—36.

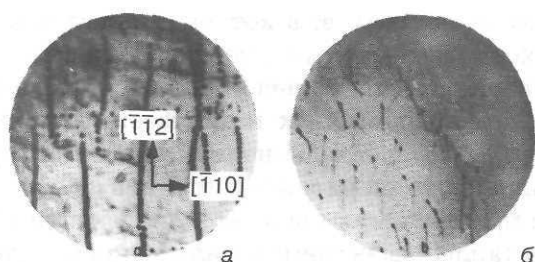


Рис. 19.13. Образование малоугловых границ в монокристаллах кремния, выращенных в направлении $\langle 111 \rangle$ по методу Чохральского: а — микрофотография протравленного в селективном травителе поперечного сечения монокристалла по плоскости (111); б — объемная микрофотография участка (по рис. 19.13, а), снятая в инфракрасном излучении (дислокации продекорированы медью)

К возникновению дислокаций могут приводить и примеси, неоднородно захватываемые растущим монокристаллом в концентрациях, близких к пределу растворимости или превышающих его. Плотность дислокаций, связанная с неоднородным захватом примеси, может быть оценена из следующего соотношения:

$$N_d \sim \frac{1}{b} \frac{d + \Delta d}{d}, \quad (19.31)$$

где $\frac{d + \Delta d}{d}$ — относительное изменение межатомного расстояния в монокристалле в месте локального захвата примеси; d — межатомное расстояние в однородной части кристалла; $d + \Delta d$ — межатомное расстояние в области локальной примесной неоднородности.

При получении сильнолегированных монокристаллов (в которых концентрация примеси близка к пределу растворимости) в них часто образуется ячеистая структура: в ряде случаев границы ячеек представляют собой малоугловые границы. Однако примеси не всегда способствуют повышению плотности дислокаций. При выращивании монокристаллов некоторых алмазоподобных фаз из расплавов, легированных простыми донорными (одновременно и поверхностно-активными) добавками, плотность дислокаций в них оказывается намного ниже (и часто стремится к

нулю) по сравнению с нелегированными монокристаллами, полученными в тех же условиях. Указанная закономерность установлена при изучении монокристаллов кремния, легированных отдельно фосфором, мышьяком и сурьмой; монокристаллов InSb, легированных отдельно селеном и теллуром. Концентрационные интервалы примеси, в которых заметно уменьшается плотность дислокаций, зависят от природы примеси и составляют от $\sim 10^{17}$ до $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$. Например, установлено, что в нелегированных монокристаллах InSb, выращенных в направлении $B \langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ на затравочный кристалл с $N_d \sim 10^6$ см $^{-2}$, плотность дислокаций оказывается примерно такой же, как и в затравочном монокристалле, а в легированном теллуром ($C_{Te} \approx 3 \cdot 10^{18}$ ат./см 3) плотность дислокаций на 3—4 порядка ниже, чем в затравочном монокристалле.

Механизм влияния этих добавок на образование дислокаций в монокристаллах исследуется. Их влияние может быть обусловлено рядом причин, в том числе адсорбцией поверхностно-активных добавок у мест выхода дислокаций на поверхность фронта кристаллизации или в районе источников размножения дислокаций и блокирования их, а также повышением прочностных характеристик монокристаллов.

Выращиваемый монокристалл может наследовать дислокации подложки или затравочного кристалла, особенно если угол между дислокациями и направлением роста невелик, а сами дислокации закреплены в объеме затравочного кристалла.

Двойники в монокристаллах так же, как и дислокации, являются неравновесными дефектами, поэтому монокристаллы могут быть получены без двойников¹. Источники образования двойников роста в монокристаллах — большие термические и механические напряжения на периферии фронта кристаллизации, примесные включения. Такие двойники роста получили название **двойников прорастания**. В ряде случаев образованию двойников прорастания предшествуют увеличение плотности дислокаций в выращенном монокристалле

¹ Единственная форма роста, которая не может быть получена без двойников, — это пластиноподобные дендриты, содержащие плоскости двойникования.

и, возможно, появление двойнивающих дислокаций. В монокристаллах алмазоподобных фаз обычно возникают двойники, образующиеся таким образом, что плоскость двойникования параллельна одной из плоскостей $\{111\}$, а осью двойникования является одно из направлений $\langle 111 \rangle$. На рис. 19.14 приведены двойники прорастания в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского. Наряду с двойниками прорастания в монокристаллах, в первую очередь при получении монокристаллов из растворов, могут образоваться двойники срастания.

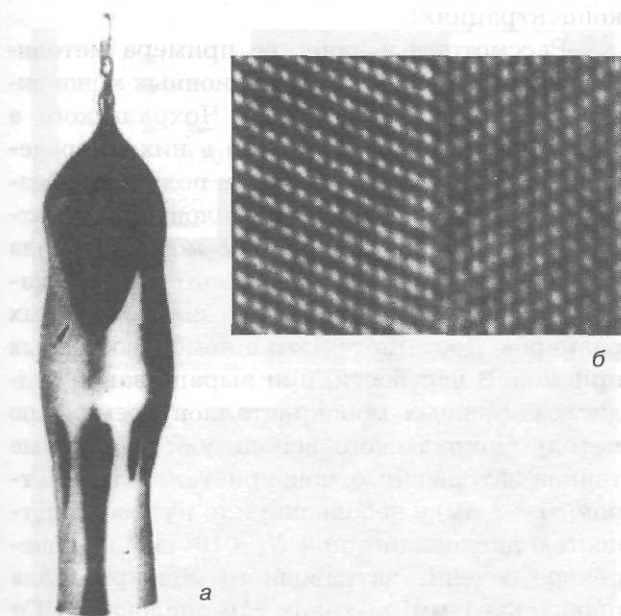


Рис. 19.14. Двойники в монокристаллах кремния: а — двойник прорастания в монокристалле, выращенном по методу Чохральского; б — строение плоскости двойникования в кристалле кремния (снимок получен на электронном микроскопе в схеме «на просвет» ($\times 10^7$) в Институте кристаллографии РАН в лаборатории чл.-корр. РАН Н. А. Киселева)

В последние годы получили развитие процессы, связанные с выращиванием монокристаллов с заданной двойниковой структурой (помимо междендритных лент алмазоподобных фаз). Заданная двойниковая структура влияет на процессы образования дефектов в монокристаллах и на их свойства. Примером таких кристаллов являются выращенные в $[110]$ монокристаллы кремния, содержащие

«тройной стык», образованный двумя когерентными плоскостями двойникования, параллельными $\{111\}$, и одной некогерентной границей двойникования второго порядка, параллельной $\{221\}$ ¹. Плоскости и граница двойникования параллельны направлению выращивания $[110]$ (рис. 19.15). Рост кристаллов проводят по методу Чохральского на затравочные монокристаллы, содержащие подобную двойниковую структуру.

Для получения объемных монокристаллов, содержащих равновесную концентрацию точечных дефектов и свободных от неравновесных дефектов, необходимо исключить при их выращивании и охлаждении причины, приводящие к возникновению неравновесных дефектов, и обеспечить аннигиляцию и рекомбинацию точечных дефектов, содержащихся в неравновесной концентрации. Таким образом, принципиально возможно выращивание бездислокационных монокристаллов, свободных от микродефектов. В настоящее время реализованы методики и технологии получения бездислокационных монокристаллов ряда полупроводниковых веществ (в том числе кремния, германия, арсенида галлия, антимонида индия), однако выращенные объемные монокристаллы в большинстве случаев содержат микродефекты.

Введем применительно к реально выращиваемым массивным монокристаллам понятие «совершенный монокристалл». **Совершенный монокристалл** — это массивный монокристалл, свободный от неравновесных дефектов, возникающих в процессе роста, и содержащий в минимальных концентрациях неравновесные дефекты, образующиеся в процессе постростового охлаждения; совершенный монокристалл характеризуется также однородным или заданным распределением примеси (—ей). Введенное понятие описывает признаки совершенного монокристалла, опираясь как на выявленные фундаментальные закономерности (в том числе на постулаты, приведенные в гл. 19), так и на достигнутый уровень технологии (методики) выращивания монокристаллов. В связи с этим содержание по-

¹ Martinelly G., Kibizov R. J. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. N 25. P. 1.

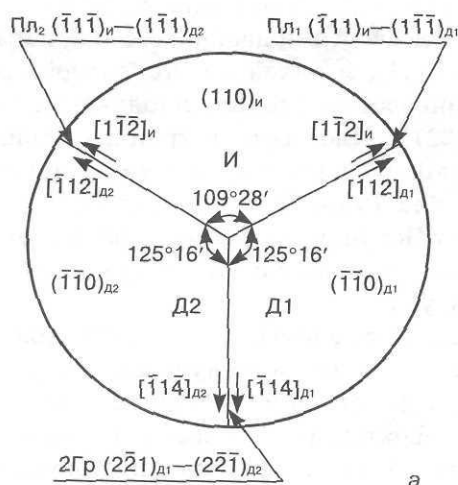


Рис. 19.15. Выращенный в направлении $[110]$ монокристалл кремния с заданной двойниковой структурой:

а — схема поперечного сечения монокристалла, плоскость рисунка соответствует плоскости (110) (И — исходный кристалл; Д₁, Д₂ — двойниковые кристаллы; Пл₁, Пл₂ — когерентные плоскости двойникового первого порядка; 2Гр — некогерентная граница двойникового второго порядка);
б — микрофотография поперечного сечения монокристалла в районе тройного стыка, образованного двумя поперечными плоскостями двойникового первого порядка и некогерентной границей двойникового второго порядка ($\times 200 \times 3$)

нения «совершенный монокристалл» будет неизбежно эволюционировать со временем. Современное понятие «совершенный массивный монокристалл полупроводникового вещества» — это массивный бездислокационный монокристалл с минимальной концентрацией микродефектов. Достаточно обосновано предположение, что в не очень отдаленном будущем совершенные монокристаллы полупроводниковых веществ будут характеризоваться как бездислокационные монокристаллы, не содержащие микродефектов (или содержащие некоторые типы микродефектов в заданных концентрациях).

Рассмотрим в качестве примера методику выращивания бездислокационных монокристаллов кремния по способу Чохральского, а также процессы образования в них микродефектов. Большинство методик получения бездислокационных монокристаллов предусматривает выращивание вначале монокристалла небольших размеров, свободного от дислокаций, а затем «разращивание» его до нужных размеров. Достигается это с помощью разных приемов. В частности, при выращивании бездислокационных монокристаллов кремния по методу Чохральского используются длинные тонкие затравочные монокристаллы (диаметром $\sim 1\text{—}2$ мм) с небольшой или нулевой плотностью дислокаций: при $N_d \approx 10^3 \text{ см}^{-2}$ на поперечное сечение затравочного монокристалла площадью 1 мм^2 выходит ~ 10 дислокаций. От затравочного монокристалла наращивается тонкая часть («шейка» монокристалла) до полного освобождения монокристалла от дислокаций (дислокации могут переползать к поверхности, при достаточно больших углах дислокаций с направлением роста выклиниваться из растущего монокристалла и т. п.). От бездислокационной части монокристалл «разращивают» до нужных размеров. При этом предусмотрена схема ведения процесса выращивания и охлаждения монокристалла, исключающая возможность появления в нем напряжений, достаточных для образования дислокаций. Принципиально бездислокационные монокристаллы кремния (так же как и бездислокационные монокристаллы других веществ) можно выращивать и на «толстые» затравоч-

ные монокристаллы, при этом должно быть обеспечено соблюдение следующего условия: начальные части растущего монокристалла должны быть свободными от дислокаций.

Экспериментально установлено, что на затравочные монокристаллы кремния, содержащие $(1-7) \cdot 10^{18}$ ат./см³ бора, можно вырастить бездислокационные монокристаллы, используя как тонкие, так и толстые затравочные монокристаллы, при этом в последнем случае можно при росте не образовывать шейки монокристалла (рис. 19.16)¹. Схема ведения процесса выращивания бездислокаци-

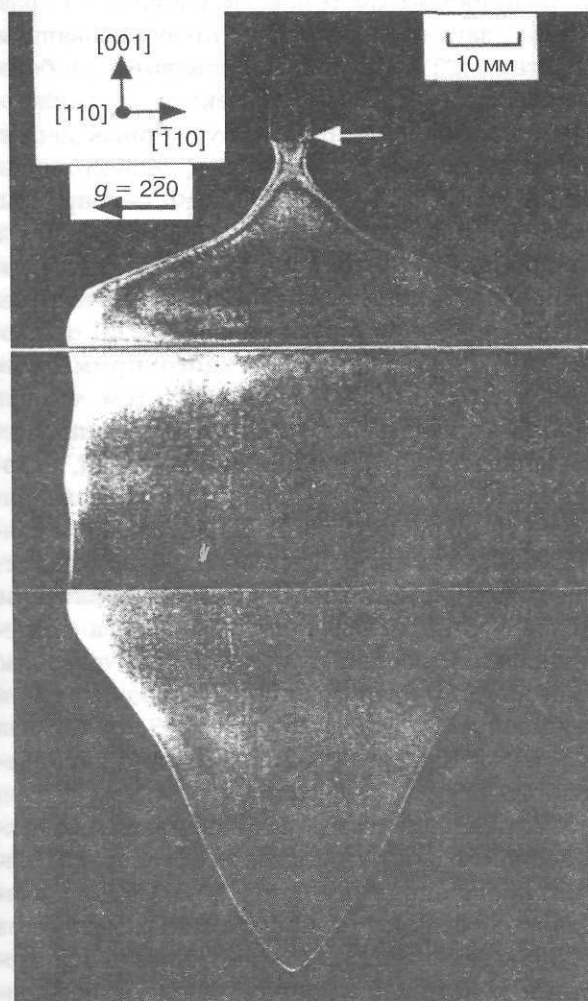


Рис. 19.16. Рентгеновская топограмма бездислокационного монокристалла кремния, выращенного в направлении $\langle 100 \rangle$ на «толстый» затравочный монокристалл¹

онного монокристалла кремния на «толстый» бездислокационный затравочный монокристалл предусматривает, так же как и любые другие схемы выращивания бездислокационных монокристаллов полупроводников, реализацию параметров процесса, обеспечивающих на всех этапах роста соблюдение условия: действующие в монокристалле кремния напряжения τ должны быть меньше критических напряжений τ_k , приводящих к образованию дислокаций ($\tau \ll \tau_k$). Необходимо подчеркнуть, что выполнение этого условия в реальных процессах выращивания монокристаллов требует разработки параметров процесса роста и постростового охлаждения монокристалла с учетом его прочностных характеристик, что является достаточно сложным делом.

Бездислокационные монокристаллы кремния, как правило, содержат микродефекты, образующиеся при охлаждении растущего монокристалла из СТД (межузельных атомов, вакансий, бивакансий и т. п.) в связи с пересыщением монокристалла по этим дефектам; причем с понижением температуры пересыщение растет. В образовании микродефектов участвуют и примесные атомы, но определяющую роль в формировании микродефектов, в общем случае, играют собственные точечные дефекты. Это связано с тем, что пересыщение по СТД значительно больше, чем (в общем случае) пересыщение по ТДФ и ТДЛ. В бездислокационных монокристаллах кремния обнаружено и описано несколько типов микродефектов, в том числе:

А-микродефекты — образованные межузельными атомами кремния и представляющие собой дислокационные петли внедрения;

В-микродефекты — образованные межузельными атомами кремния и примесными атомами;

Д-микродефекты, образованные вакансиями.

Формирование микродефектов происходит при высоких температурах, когда достаточно велики диффузионные скорости СТД.

В зависимости от тепловых параметров охлаждающегося после кристаллизации мо-

¹ Taishi T., Huang X., Fukami T., Hoshikawa K. // Jap. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. L191—L194.

нокристалла в нем могут получать преимущественное развитие процессы формирования тех или иных микродефектов. Для кристаллов кремния, выращиваемых по методу Чохральского, В. В. Воронковым¹ введен критерий η , позволивший оценить, какой из типов микродефектов будет образовываться преимущественно:

$$\eta = \frac{V_{н.р.}}{\nabla T_z},$$

где $V_{н.р.}$ — скорость роста монокристалла, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$; ∇T_z — осевой градиент температур, $\text{К} \cdot \text{см}^{-1}$.

В структуру критерия η заложены параметры, позволяющие оценить (примерно) время, в течение которого в бездислокационном монокристалле будут эффективно проходить диффузионные процессы, связанные с аннигиляцией и рекомбинацией СТД, концентрация которых превышает равновесную. Критерий η (или несколько более сложно построенный) можно использовать и для оценки процессов образования микродефектов в монокристаллах других веществ.

Определена величина $\eta = \eta_c$, при которой микродефекты разных типов образуются в монокристалле кремния в небольших и примерно равных концентрациях. Показано, что если в выращиваемом монокристалле кремния $\eta < \eta_c$, то в нем образуются преимущественно микродефекты межузельного типа (А, В); если в выращиваемом монокристалле $\eta > \eta_c$, то в монокристалле образуются микродефекты вакансионного типа (D). При выращивании бездислокационных монокристаллов, изменяя параметры процесса роста ($V_{н.р.}$, ∇T_z , уровень легирования), можно менять соотношение между микродефектами разных типов.

Процесс образования микродефектов можно рассматривать как процесс распада пересыщенного по СТД твердого раствора. У этого процесса есть много общих черт с процессами распада пересыщенных примесных твердых растворов (твердых растворов, пересыщенных по ТДЛ и ТДФ), но есть и отличия. В

условиях постростового охлаждения монокристалла общим в этих процессах является то, что за счет развития свободной диффузии и термодиффузии точечных дефектов идет образование и рост микродефектов: кластеров, состоящих из СТД (в случае распада твердых растворов, пересыщенных по СТД), и кластеров, сформированных из ТДФ и ТДЛ (в случае распада твердых растворов, пересыщенных по ТДФ и ТДЛ). В реальных кристаллах существуют и кластеры, состоящие одновременно из примесных и собственных точечных дефектов. Развитие процессов распада во времени приводит не только к увеличению размеров кластеров, но и к их преобразованиям: кластеры СТД могут преобразоваться в более сложно построенные дефекты², а также в зародыши одномерных и двумерных дефектов, в частности дислокаций и дефектов упаковки, а кластеры ТДЛ или ТДФ — в предвыделения и выделения фаз, находящихся в равновесии с соответствующим твердым раствором. Отличие в процессах распада пересыщенного твердого раствора по СТД от процесса распада пересыщенного примесного твердого раствора заключается в том, что при распаде первого получают развитие процессы аннигиляции и рекомбинации СТД, находящихся в неравновесных концентрациях. Критерий η , введенный В. В. Воронковым, и связан с оценкой результатов подобных процессов в монокристаллах кремния. В качестве примера рекомбинационного процесса приведем квазихимическую реакцию, протекающую в кремнии при взаимодействии вакансии (V) и межузельного атома (Si_i): $V + \text{Si}_i = \text{Si}_s$ или $V^- + \text{Si}_i^+ = \text{Si}_s$, где Si_s — атом кремния, размещенный в узле решетки.

Управление процессами образования микродефектов связано, главным образом, с влиянием на исходную концентрацию СТД и с влиянием на скорость диффузионных процессов СТД, определяющих эффективность процессов их кластеризации, рекомбинации и аннигиляции.

На исходную концентрацию СТД можно влиять как изменением параметров процесса

¹ Воронков В. В. // Рост кристаллов: Сб. Т. XVIII. — М.: Наука, 1990. — С. 183—197.

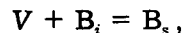
² Федина Л. И., Гутаковский А.К., Асеев А. Л. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2000. № 3. С. 19—25.

роста (в том числе изменением $V_{нр}$ и VT_z), так и легированием. Легирующие добавки (при определенных концентрациях) заметным образом влияют на энергию образования СТД, тем самым они влияют не только на исходную концентрацию СТД, но и на величину пересыщения по СТД при тех или иных температурах. Кроме того, легирующие добавки взаимодействуют с собственными дефектами, при этом возможно развитие процессов аннигиляции СТД, образования новых микродефектов и т. п. Понятно, что характер взаимодействия определяется зарядовым состоянием СТД и примесей, упругими искажениями, которые они вносят в кристаллическую решетку растворителя и т. п. В качестве примера рассмотрим влияние примесей замещения на процесс образования микродефектов в монокристаллах кремния. Примеси замещения, ковалентный радиус которых заметно больше, чем ковалентный радиус кремния (например Ge, Sn, Pb, Bi), по-видимому, понижают энергию образования вакансий и увеличивают энергию образования межузельных атомов. Это приводит к тому, что в легированных Ge, Sn, Pb или Bi монокристаллах кремния равновесная концентрация вакансий растет, а равновесная концентрация межузельных атомов падает.

Примеси замещения, ковалентный радиус которых заметно меньше, чем ковалентный радиус кремния (например В и N), вероятно, повышают энергию образования вакансий и понижают энергию образования межузельных атомов. Это приводит к тому, что в легированных В или N монокристаллах кремния равновесная концентрация вакансий падает, а равновесная концентрация межузельных атомов растет. Оценки показывают, что в легированных монокристаллах меняется и величина η_r .

Взаимодействие ряда примесей с СТД приводит к развитию процессов аннигиляции некоторых типов точечных дефектов. Экспериментально установлено¹, что в сильнолегированных бором монокристаллах кремния получает развитие реакция взаимодействия

атомов бора, размещенных в междоузлиях (B_i), с вакансиями (V), приводящая к аннигиляции последних:



где B_s — атом бора, размещенный в узле решетки.

Учет влияния легирования позволяет разрабатывать параметры процессов выращивания бездислокационных монокристаллов кремния с регулируемой концентрацией тех или иных микродефектов. Важным при разработке режимов выращивания совершенных монокристаллов кремния, а также других полупроводниковых веществ является учет результатов математического моделирования протекающих при росте и постростовом охлаждении монокристалла процессов рекомбинации, аннигиляции и кластеризации СТД, взаимодействия примесей с СТД, а также процессов кластеризации ТДЛ и ТДФ.

На рис. 19.17 приведено распределение микродефектов, выявленное с помощью селективного травления (см. рис. 19.17, а, г) и одного из методов рентгеновской топографии — метода Ланга (см. рис. 19.17, б, в) в монокристалле кремния, выращенном по методу Чохральского². При выращивании изменяли скорость роста кристалла. На фотографиях видна зона, свободная от микродефектов, выявляемых селективным травлением (на рис. 19.17, б указана тремя стрелками). В монокристалле наблюдались также A' -микродефекты (см. рис. 19.17, в, г), возникающие при распаде пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии и представляющие собой мелкие дислокационные петли. Микродефекты влияют на структурные особенности и свойства бездислокационных монокристаллов кремния. Так, например, при высокотемпературной термообработке таких кристаллов в среде кислорода некоторые из типов микродефектов способствуют образованию **окислительных дефектов упаковки** (ОДУ). Такие термообработки связаны с изготовлением приборных структур на основе бездислокацион-

¹ Федина Л. И. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. Вып. 9.

² Эйдензон А. М., Пузанов Н. И. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 5. С. 992.

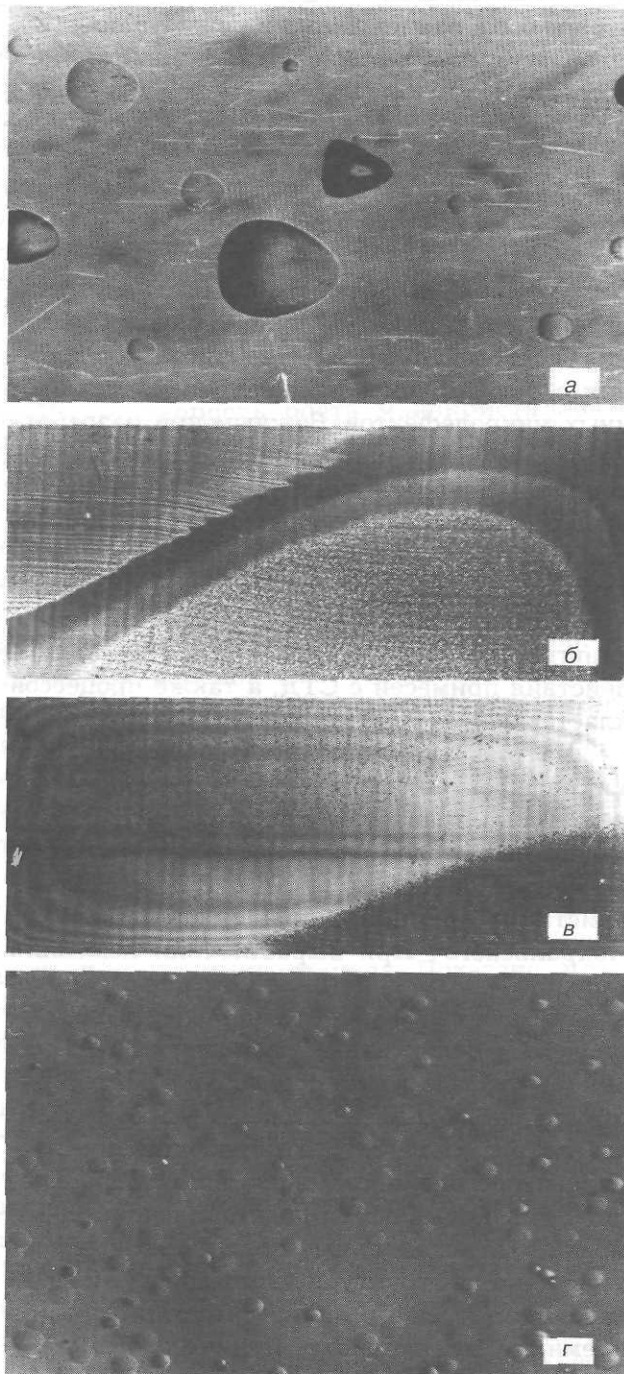


Рис. 19.17. Микродефекты в легированном бором бездислокационном монокристалле кремния, выращенном в направлении [111] по методу Чохральского (концентрация бора — 10^{15} ат./см³, концентрация кислорода — 10^{18} ат./см³): а — протравленные А-микродефекты ($\times 180$) на поперечном сечении монокристалла (111); б, в — рентгеновские топограммы образцов, в которых проведена диффузия меди и золота соответственно ($\times 2$); г — протравленные А'-дефекты ($\times 180$)

ных монокристаллических кремниевых пластин, вырезанных из монокристаллов. Поэтому важной является задача управления как типом микродефектов, образующихся в монокристалле, так и их концентрацией.

Более сложная и пока до конца не решенная задача — выращивание монокристаллов с заданной плотностью заданных дислокаций («легирование» дислокациями).

В заключение кратко рассмотрим вопросы выращивания монокристаллических слоев (пленок) из жидких растворов. К кристаллизации из растворов прибегают, в частности, при выращивании монокристаллов тугоплавких фаз (с целью понижения температуры процесса) и разлагающихся соединений (обеспечивается снижение упругости пара летучих компонентов по сравнению с расплавом стехиометрического состава), а также тонких монокристаллических слоев (пленок). Методы получения тонких слоев основаны на том, что лимитирующей стадией процесса кристаллизации из растворов является скорость диффузии компонентов кристаллизующейся фазы к фронту кристаллизации. Следовательно, процесс выращивания может быть осуществлен с малыми скоростями. Тонкие слои (пленки) при кристаллизации из растворов получают в условиях как гомо-, так и гетероэпитаксии (ориентированное наращивание пленок на инородные подложки, см. гл. 21). Выращивание легированных пленок осуществляют, вводя в раствор легирующую добавку (или добавки). Наблюдается также явление **автолегирования**, т. е. легирование наращиваемой пленки примесями подложки. При растворении поверхностных слоев часть примесей переходит в жидкий раствор, а затем (при кристаллизации) в пленку.

Выращивание в условиях, близких к равновесным, позволяет получать достаточно совершенные, в том числе бездислокационные, эпитаксиальные пленки. Бездислокационные эпитаксиальные пленки нанометровой толщины (так же как и бездислокационные монокристаллы нанометровых размеров) можно получать практически свободными от микродефектов, связанных с кластеризацией СТД.

Глава 20

МАКРОНАПРЯЖЕНИЯ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В СЛИТКАХ И ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

§ 1. Макронапряжения

В материалах и устройствах электронной техники практически всегда присутствуют макро- и микронапряжения. Причиной этого является наличие в устройствах твердотельной электроники градиента составов (особенно важное в тонкопленочных многослойных композициях), градиента температур при технологических операциях кристаллизации, нагрева и охлаждения слитков, макро- и микронеподнородностей распределения выделений, примесей, структурных дефектов и др.

В большинстве случаев подобные напряжения малы по величине и трудно поддаются непосредственному измерению, хотя необходимо отметить, что имеющиеся дифракционные методы контроля напряженного состояния используются недостаточно и роль напряжений и их влияние на кинетику процессов и свойства остаются вне поля зрения многих исследователей.

Макронапряжения в слитках¹. Градиент температур, ответственный за возникновение в слитке макронапряжений, анизотропен. Поэтому различают градиент нормальных напряжений по сечению σ_r (**радиальный градиент**), по длине σ_z (**осевой градиент**) и тангенциальные σ_φ (**окружные**) напряжения (рис. 20.1). Если температура по всему кристаллу однородна, то наблюдается однородное увеличение межатомных расстояний по всему кристаллу (так называемая **температурная деформация**) и упругие напряжения отсутствуют.

Если же градиент температур ΔT неоднороден, то межатомные расстояния на разных

участках меняются неоднородно (**неоднородные температурные деформации**). Сопряжение участков решетки с разными межплоскостными расстояниями и вызывает **термоупругие напряжения**.

Поэтому при разработке технологических режимов выращивания кристаллов, лент и т. д., а также конструкций тепловых узлов, обеспечивающих допустимый уровень термоупругих напряжений, необходим анализ температурных полей, а для установления поля термоупругих напряжений нужно решать систему уравнений термоупругости.

В простейших случаях максимальные напряжения можно оценить по зависимости

$$\sigma_{\max} = kE\alpha\Delta T, \quad (20.1)$$

где k — коэффициент (≤ 1), учитывающий форму кристалла (пластина, цилиндр...); E — модуль Юнга; α — коэффициент термического расширения (КТР).

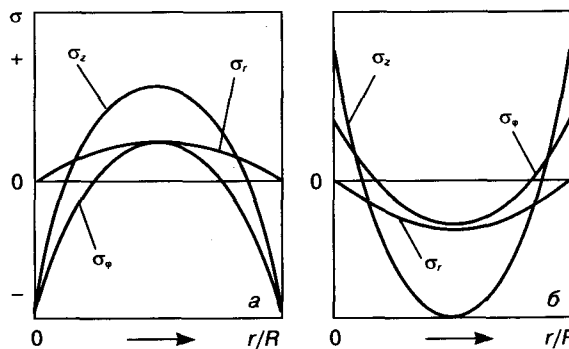


Рис. 20.1. Расчетные распределения остаточных термоупругих макронапряжений в кристаллах кремния, выращенных различными методами: а — метод Чохральского; б — метод бестигельной зонной плавки.
 r/R — расстояние вдоль диаметра слитка

¹ Подробнее см. в кн.: Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. — М.: Металлургия, 1984. — С. 64—80.

Для получения бездислокационных кристаллов полупроводников перепад температур ΔT не должен превышать 1—3 К, $\Delta T > 10$ К может вызвать пластическую деформацию в кристалле, а $\Delta T > 100$ К — даже его разрушение.

На рис. 20.1 приведены типичные расчетные эпюры термоупругих напряжений в кристаллах кремния, выращенных в случае стационарного во времени температурного поля.

Важную роль играют **остаточные напряжения**, сохраняющиеся в материале после релаксационных процессов. Так, в кристаллах, выращенных по методу Чохральского, а затем охлажденных с большой скоростью (закаленных), происходит резкое охлаждение боковой поверхности. Под влиянием резкого термоудара проходит релаксация напряжений пластической деформацией сначала в поверхностных слоях, а затем в более глубоких. Напряжения, обусловленные возникшими дислокациями, называют **термопластическими**. По абсолютной величине они равны релаксировавшим при высоких температурах термоупругим напряжениям, но имеют обратный знак.

Как следует из рис. 20.1, а, в кристалле кремния, выращенном по методу Чохральского и охлажденном со значительной скоростью, центральные части испытывают осевые напряжения растяжения, а периферийные слои — сжатия.

Резка слитка на пластины вызывает нарушение уравновешенности напряжений и их перераспределение (рис. 20.2). Осевые напря-

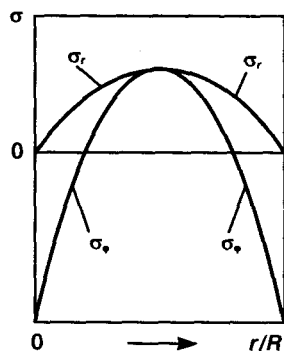


Рис. 20.2. Остаточные термоупругие напряжения в пластинах кремния, полученных резкой слитков кремния, выращенных по методу Чохральского

жения σ_z при этом исчезают полностью, а радиальные σ_r и окружные (тангенциальные) σ_ϕ несколько уменьшаются.

Такое перераспределение напряжений часто приводит к изгибу пластин. Помимо неоднородных температурных деформаций в слитках и пластинах дополнительным источником макронапряжений могут служить макронеоднородные распределения дислокаций, а также растворенных примесей. Для каждого из этих случаев должны быть разработаны индивидуальные приемы ослабления или даже предотвращения возникновения макронапряжений. В качестве характерного примера рассмотрим случай образования макронапряжений в приграничных объемах резкого p — n -перехода в кремнии, легированном фосфором (n —Si) и бором (p —Si). В связи с тем, что тетраэдрический атомный радиус бора меньше радиуса кремния и даже фосфора ($R_{Si} = 0,117$ нм, $R_P = 0,110$ нм, $R_B = 0,088$ нм), межплоскостные расстояния у кремния в p -области (легированной бором) существенно меньше, чем в n -области (легированной фосфором). Сопряжение участков с различными межплоскостными расстояниями и должно вызвать макронапряжения и образование дислокаций у p — n -переходов. Последнее может стать причиной пробоя, который можно предотвратить, если в кремний одновременно с бором ввести изовалентную примесь с атомным радиусом, большим, чем у кремния. Такой примесью является германий ($R_{Ge} = 0,122$ нм). Введение нескольких процентов германия компенсирует уменьшение межатомных расстояний, вызванное бором, не влияя на тип и концентрацию носителей заряда.

Макронапряжения в эпитаксиальных композициях¹. Эти напряжения часто вызывают изгиб пластин (композиций), не позволяющий эффективно использовать планарную технологию, генерируют дислокации и крайне вредны. Основными источниками макронапряжений в эпитаксиальных слоях являются следующие.

1. Напряжения $\sigma_{\Delta\alpha}$, обусловленные различием в межплоскостных расстояниях сопрягающихся плоскостей подложки и слоя. Если их вещества обладают кубическими решетка-

¹ Подробнее см. в гл. 22.

ми, то различие в периодах решетки подложки и слоя равно $\Delta a = a_{\text{подл}} - a_{\text{сл}}$. Возникающие при этом дислокации называют **дислокациями несоответствия**.

В случае гетероэпитаксии $\Delta a/a$ может достигать $\sim 10^{-2}$; в случае гомоэпитаксии — $\Delta a/a \sim (2+4) \cdot 10^{-4}$.

2. Различие в коэффициентах термического расширения $\Delta \alpha = \alpha_{\text{подл}} - \alpha_{\text{сл}}$ вызывает напряжения $\sigma_{\Delta \alpha}$ при охлаждении.

По абсолютной величине $\alpha \approx 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, и значение $\sigma_{\Delta \alpha}$, как правило, гораздо меньше $\sigma_{\Delta a}$, но при малых значениях $\sigma_{\Delta a}$ роль $\sigma_{\Delta \alpha}$ становится важной, и в итоге нужно учитывать обе компоненты

$$\sigma = \sigma_{\Delta a} \pm \sigma_{\Delta \alpha} \quad (20.2)$$

Знак « $\pm$ » связан с тем, что напряжения, вызванные разностью КТР в зависимости от знака этой разницы, могут или складываться с напряжениями, определяемыми различием периодов решетки, и усиливать их, или вычитаться из них и ослаблять суммарные напряжения.

Значения $\sigma_{\Delta a}$ и $\sigma_{\Delta \alpha}$ оценивают из следующих зависимостей:

$$\sigma_{\Delta a} = \frac{E}{1-\mu} \frac{\Delta a}{a}; \quad (20.3)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\Delta \alpha} &= \frac{E}{1-\mu} \Delta \alpha \Delta T = \\ &= \frac{E}{1-\mu} \left(\frac{a_{\text{подл}}^T - a_{\text{подл}}^{T_0}}{\bar{a}_{\text{подл}}} - \frac{a_{\text{сл}}^T - a_{\text{сл}}^{T_0}}{\bar{a}_{\text{сл}}} \right), \end{aligned} \quad (20.4)$$

где $a_{\text{подл}}$, $a_{\text{сл}}$ — периоды решетки подложки и слоя соответственно; $\bar{a}_{\text{подл}}$, $\bar{a}_{\text{сл}}$ — среднее значение периодов решетки подложки и слоя соответственно в исследуемом интервале температур; T , T_0 — температура нанесения слоя и комнатная соответственно; E , μ — модуль Юнга и коэффициент Пуассона подложки.

Периоды решетки твердых растворов в зависимости от концентрации растворенной примеси определяют по правилу Вегарда, с учетом координационного числа.

На величину напряжений и характер их распределения по толщине (сечению) эпитак-

сиальной композиции помимо значений Δa и $\Delta \alpha$ влияют толщины эпитаксиального слоя h и подложки $(2H - h)$, где $2H$ — толщина эпитаксиальной композиции (рис. 20.3).

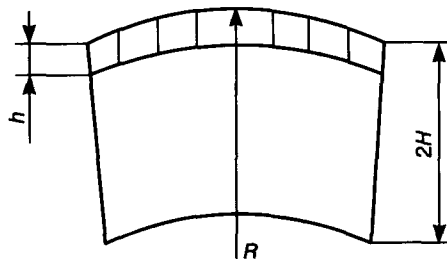


Рис. 20.3. Схема эпитаксиальной композиции в упруго напряженном состоянии. Толщина эпитаксиального слоя h , подложки $(2H - h)$; R — радиус изгиба композиции

Таким образом, расчет напряжений в эпитаксиальных композициях включает в себя определение: 1) максимальной величины напряжений, вызванных разностью межплоскостных расстояний Δa и коэффициентов термического расширения $\Delta \alpha$; 2) распределения напряжений и их знака по толщине композиции; 3) радиуса изгиба композиции под влиянием макронапряжений.

Дополнительные сложности в расчете напряжений возникают в том случае, когда концентрации примесей в подложке и слое (и соответственно значения межплоскостных расстояний — периодов решетки) меняются по толщине. Такой случай представляет собой задачу для «плосконапряженного состояния» достаточно толстой пластины. В случае однородного распределения примеси задача упрощается. Ограничимся расчетом для случая однородного распределения примеси в подложке и эпитаксиальном слое.

Напряжения в разных слоях композиции (см. рис. 20.3) распределяются следующим образом:

а) в эпитаксиальном слое

$$\sigma_{\text{сл}}(x) = -\sigma_{\text{max}} \left[1 - \frac{h}{2H} - \frac{3hx}{2H^2} \left(1 - \frac{h}{2H} \right) \right]; \quad (20.5)$$

б) в подложке

$$\sigma_{\text{подл}}(x) = \sigma_{\text{max}} \left[\frac{h}{2H} + \frac{3hx}{2H^2} \left(1 - \frac{h}{2H} \right) \right], \quad (20.6)$$

где x — координата в планарной плоскости композиции.

Значение $\sigma_{\max}$ зависит от того, какими причинами вызваны напряжения. Если напряжения обусловлены разницей в периодах решетки подложки и слоя, то $\sigma_{\max}$ определяется зависимостью (20.3); если — разницей КТР подложки и слоя, то $\sigma_{\max}$ оценивается (20.4), а если действуют оба фактора, то $\sigma_{\max}$ определяется суммой или разностью зависимостей (20.3) и (20.4). Практически в случае гомоэпитаксии нужно учитывать только влияние Δa , тогда как в случае гетероэпитаксии — влияние обоих факторов (Δa и $\Delta \alpha$). Знак напряжения зависит от знака и величины Δa и $\Delta \alpha$, а также соотношения значений h и H .

Из зависимостей (20.5) и (20.6) следует, что при $h \rightarrow 0$ $\sigma_{\text{сл}} \rightarrow \sigma_{\max}$, $\sigma_{\text{подл}} \rightarrow 0$;

при $h \rightarrow 2H$ $\sigma_{\text{сл}} \rightarrow 0$, $\sigma_{\text{подл}} \rightarrow \sigma_{\max}$.

Если $\Delta a > 0$, $\Delta \alpha = 0$ и $0 < h \leq 2H$, то подложка вызывает в слое напряжения растяжения. В подложке вблизи эпитаксиального слоя при этом возникают напряжения сжатия, а в противоположном (нижнем) слое подложки — напряжения растяжения (рис. 20.4, а). Таким образом, в подложке по мере перехода от верхнего слоя к нижнему напряжения сжатия убывают, проходят через нуль (сечение, соответствующее этому случаю, называют **нейтральным**, или упрощенно **нейтралью**) и затем меняют знак.

Если $\Delta a < 0$ при тех же остальных условиях, то знаки напряжений будут обратными по сравнению с рассмотренными выше.

Влияние $\Delta \alpha$ проявляется следующим образом: если $\Delta \alpha > 0$, то подложка при охлаждении сжимается сильнее, чем эпитаксиальный слой, и в последнем будут возникать в процессе охлаждения напряжения сжатия. Следовательно, напряжения при $\Delta a > 0$ будут ослабляться, а при $\sigma_{\Delta a} > \sigma_{\Delta \alpha}$ даже будут менять знак. Если $\Delta \alpha < 0$ и $\Delta a > 0$, напряжения $\sigma_{\Delta a}$ и $\sigma_{\Delta \alpha}$ будут суммироваться.

Влияние соотношения h и H . По мере увеличения h распределение напряжений, их знак и положение нейтральной (штрих-пунктирная линия) меняются (см. рис. 20.4). При $h \ll H$ нейтраль расположена в подложке (см. рис. 20.4, а). При $h \rightarrow H$ меняется знак на-

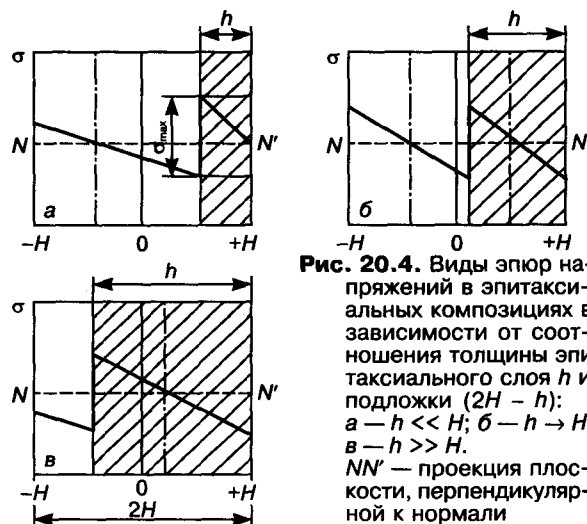


Рис. 20.4. Виды эпюр напряжений в эпитаксиальных композициях в зависимости от соотношения толщины эпитаксиального слоя h и подложки ($2H - h$): а — $h \ll H$; б — $h \rightarrow H$; в — $h \gg H$. NN' — проекция плоскости, перпендикулярной к нормали

пряжений в эпитаксиальном слое и образуются две нейтральные — в подложке и слое (см. рис. 20.4, б). При $h \gg H$ вновь возникает только одна нейтраль, но уже в эпитаксиальном слое (см. рис. 20.4, в). Кроме того, абсолютный максимум напряжений в слое становится меньшим по сравнению с подложкой. Соответственно меньшей становится вероятность релаксации напряжений и образования дислокаций в эпитаксиальном слое. Таким образом, уменьшая толщину подложки, можно уменьшить напряжения в эпитаксиальном слое. Но во всех случаях максимальные напряжения $\sigma_{\max}$ имеют место на границе раздела «подложка—слой».

Если величина макронапряжений меньше критического напряжения сдвига $\tau_{\text{кр}}$, они могут вызвать изгиб эпитаксиальной композиции. Причем сторона, испытывающая большие по величине напряжения растяжения, будет выпуклой.

В тех случаях, когда $\sigma_{\Delta \alpha} \gg \sigma_{\Delta a}$ и они оба велики по абсолютной величине, эти напряжения релаксируют непосредственно при температуре наращивания эпитаксиального слоя с образованием дислокаций несоответствия и деформационных дислокаций. С понижением температуры начинает проявляться роль $\sigma_{\Delta \alpha}$. Но поскольку $\sigma_{\Delta a}$ с понижением температуры увеличивается линейно, а предел текучести σ_f растет экспоненциально, то термические напряжения релаксируют в малой степени и могут вызывать изгиб пластины (композиции).

Радиус изгиба R и напряжения, вызвавшие изгиб, можно определить по следующей зависимости:

$$\sigma_{\max} = \frac{E}{1-\mu} \frac{4}{3} \frac{H^3}{h(2H-h)} \frac{1}{R}, \quad (20.7a)$$

откуда

$$R = \frac{E}{1-\mu} \frac{1}{\sigma_{\max}} \frac{4}{3} \frac{H^3}{h(2H-h)}. \quad (20.7b)$$

Ниже приведены значения периодов решетки и КТР для ряда полупроводниковых материалов:

	Ge	Si	GaP	GaAs	GaSb
a , нм	0,566	0,546	0,545	0,566	0,609
$\alpha \cdot 10^6$	6,69	7,0	5,6	6,67	7,1
	AlP	AlAs	InAs	α -Al ₂ O ₃	InSb
a , нм	0,546	0,567	0,606	0,648	0,6479
$\alpha \cdot 10^6$	4,5	5,2	4,0	5,5	7,2

Как следует из этих данных, в одних случаях максимум суммарных напряжений будет приходиться на область высоких температур, в других — на область низких. Если учесть характер температурной зависимости предела текучести, то должно быть очевидным, что в первом случае создаются благоприятные условия для релаксации макронапряжений пластической деформацией и образования дислокаций, во втором — для изгиба композиции.

Для предотвращения образования дислокаций несоответствия наиболее благоприятны композиции Ge—GaAs, Si—GaP, наименее благоприятны Ge—GaSb и Ge—AlP.

Увеличение напряжений при охлаждении (за счет роли α) наиболее опасно в композициях с большой разницей КТР, например в Ge—InSb, AlAs—GaAs.

Эффективным способом предотвращения образования дислокаций и изгиба композиций, как уже отмечалось, является изовалентное легирование. Оно позволяет подобрать составы подложек и слоя таким образом, чтобы их периоды решеток и КТР различались минимально.

Макронапряжения могут также оказывать существенное влияние на кинетику различ-

ного рода фазовых превращений, которые сопровождаются изменением удельного объема системы (распад пересыщенных твердых растворов, полиморфные превращения, растворимость разных фазовых составляющих, комплексообразование и др.).

Если в температурном интервале, в котором могут реализоваться указанные процессы, действуют макронапряжения, то они могут ускорять или замедлять отмеченные фазовые превращения.

Если фазовые превращения сопровождаются увеличением удельного объема, то растягивающие макронапряжения должны их ускорять или даже инициировать. Напряжения сжатия, наоборот, должны тормозить эти процессы и могут даже их застопорить. Возможен также случай, когда превращение пойдет в направлении образования метастабильного состояния. Так, если фаза γ при охлаждении должна претерпевать несколько полиморфных превращений $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$, причем удельные объемы $V_\beta < V_\alpha$, то сжимающие напряжения застопорят образование α -фазы ($\beta \rightarrow \alpha$) и полиморфное превращение при охлаждении завершится превращением $\gamma \rightarrow \beta$, т. е. метастабильным состоянием, так как стабильная α -фаза не может возникнуть. Подобные явления наблюдаются в ряде полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ (CdS) и др. При комнатной температуре в них часто сохраняется высокотемпературная гексагональная фаза вместо кубической модификации, стабильной при комнатной температуре.

Характерен пример из практики закалки поликристаллической стали (см. гл. 21). При быстром охлаждении (закалке) высокотемпературный аустенит превращается в мартенсит, удельный объем которого больше. В результате это превращение вызывает напряжения сжатия в окружающем аустените, что препятствует его полному превращению. В итоге при комнатной температуре закаленная сталь будет состоять из мартенсита и остаточного аустенита. Эти примеры подчеркивают необходимость глубокого понимания роли упругих напряжений в направлении, скорости и полноте фазовых превращений.

§ 2. Пластическая деформация

Общие представления о пластической деформации рассматривались в главах 2 и 13. Ниже остановимся подробнее на некоторых прикладных вопросах и обобщении особенностей деформации в веществах с разным типом химических связей.

Металлы. В металлах пластическая деформация является одним из самых распространенных технологических процессов, используемых чаще всего в двух целях:

- 1) придания готовым изделиям или полуфабрикатам необходимой формы;
- 2) воздействия на структурно-чувствительные механические, электрофизические и другие свойства и управления ими.

Характер структурных изменений, вносимых пластической деформацией, а значит, и основные свойства металла существенно зависят от ряда факторов, перечисленных в гл. 2 и 13. Различают пластическую деформацию, осуществляемую при комнатной и более низких температурах — так называемая **холодная деформация**, и при высоких температурах (выше $\sim 0,4-0,5T_{пл}$) — так называемая **горячая деформация**.

Использование деформированных металлов осуществляется или непосредственно после деформации, или, чаще всего, после деформации и последующей термической обработки. В ходе термической обработки в деформированных материалах идут важные структурные изменения, связанные с перераспределением и частичной аннигиляцией структурных дефектов. При нагреве различают процессы возврата, полигонизации и рекристаллизации (см. гл. 21).

Если температура деформации достаточно высока, то указанные процессы могут реализоваться непосредственно в ходе горячей деформации, в таком случае их называют **динамическими**. Они существенно отличаются от **статических** процессов, протекающих при нагреве после деформации.

Полупроводники и диэлектрики. В случае полупроводниковых и большего числа диэлектрических материалов, для которых характерна высокая хрупкость, пластическую деформацию как технологический процесс используют весьма ограниченно (см. ниже).

Однако в процессе получения слитков, пленочных композиций и устройств на их основе в них, как отмечалось выше, часто возникают значительные упругие макронапря-

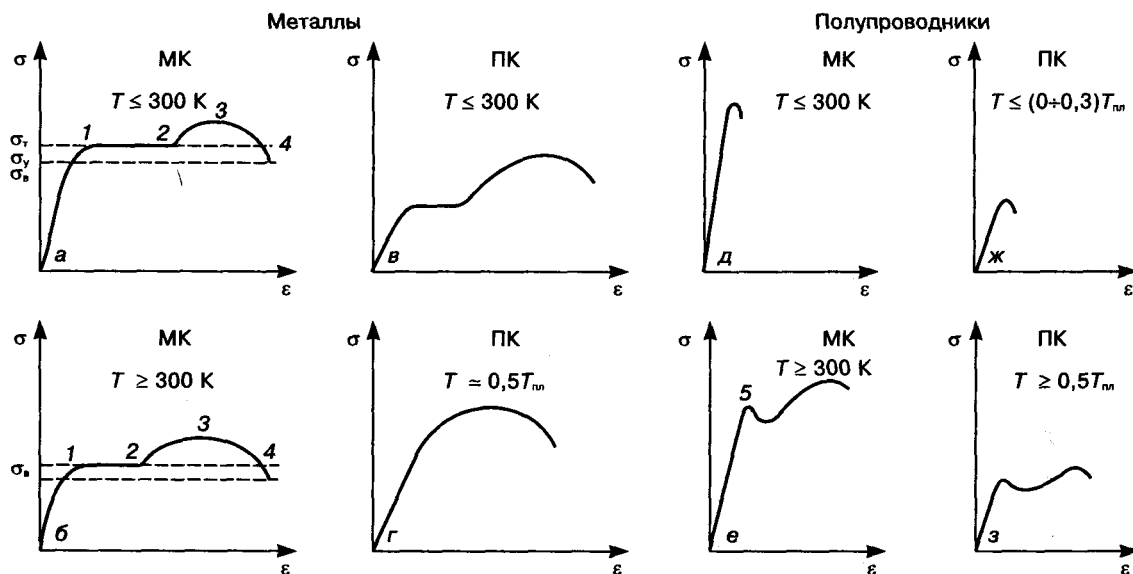


Рис. 20.5. Типичный вид диаграмм «напряжение—деформация» (σ — ϵ) для металлов (а—г) и полупроводников (д—з) при комнатной и повышенных температурах. МК — монокристаллы; ПК — поликристаллы; σ_y — предел упругости; σ_s — предел текучести; σ_b — предел прочности; 1—2 — стадия легкого скольжения; 2—3 — стадия множественного скольжения; 3—4 — стадия попереочного скольжения; 5 — зуб текучести

жения. При определенных условиях (нагревах) эти макронапряжения могут релаксировать путем образования и движения дислокаций, т. е. пластической деформацией. Степень пластической деформации при этом невелика: не превышает нескольких процентов. Если в отдельных случаях температура достаточно высока, то могут реализоваться и динамические процессы возврата и рекристаллизации.

Под влиянием различия в характере химической связи и исходной (до деформации) структуры металлов и полупроводников механизм холодной и горячей деформации, а следовательно, и формирующиеся при этом структура и свойства этих материалов различны. Это хорошо видно на диаграммах «напряжение—деформация» σ — ε (см. гл. 2, рис. 2.16, и рис. 20.5).

Наиболее важные отличия процессов деформации этих материалов заключаются в следующем.

1. Предел упругости у полупроводников выше, чем у металлов (роль ковалентной связи), у поликристаллов ниже, чем у монокристаллов (больше вероятность наличия зерен, у которых $\tau_{кр}$ ниже).

2. Стадия легкого скольжения (см. ниже) у металлов гораздо протяженнее, чем у полупроводников. Интервал степеней деформации,

в пределах которых идет пластическая деформация, у металлов намного больше, чем у полупроводников, и составляет, как правило, десятки процентов, а у сверхпластичных металлов — даже сотни процентов. У большинства полупроводников при 300 К степень деформации близка к нулю, а при $T > (0,4+0,5)T_{пл}$ составляет от долей до нескольких процентов.

3. Максимальная плотность дислокаций (перед разрушением) у металлов достигает 10^{12} — 10^{13} см⁻², у полупроводников она значительно ниже — 10^6 — 10^7 см⁻², но тем не менее существенно сказывается на свойствах полупроводников и параметрах устройств на их основе и потому важна для понимания этих процессов и путей управления ими.

Технологические способы пластической деформации

На рис. 20.6 приведены упрощенные схемы наиболее распространенных технологических методов пластической деформации — прокатки и экструзии.

В большинстве схем пластическая деформация осуществляется за счет сил сжатия, передаваемых материалу через инструмент. Важной особенностью этих методов является неоднородность деформации материала по его сечению, обусловленная тем, что помимо сил сжатия, вызывающих пластическое течение деформируемого материала в направлениях, перпендикулярных к силам сжатия (при прокатке, ковке) и параллельном им (экструзии), существенное влияние оказывают еще силы трения между инструментом и поверхностными слоями деформируемого материала и поэтому скорости истечения материала в периферийных и сердцевинных слоях отличны друг от друга. В результате между слоями деформированного таким образом материала всегда возникают упругие макронапряжения — растяжения в одних слоях и сжатия в других. Следствием этой неоднородности является также разная текстура (см. ниже) в разных по сечению слоях. Эти напряжения и текстура сказываются на свойствах как непосредственно после деформации, так и в результате последующего нагрева.

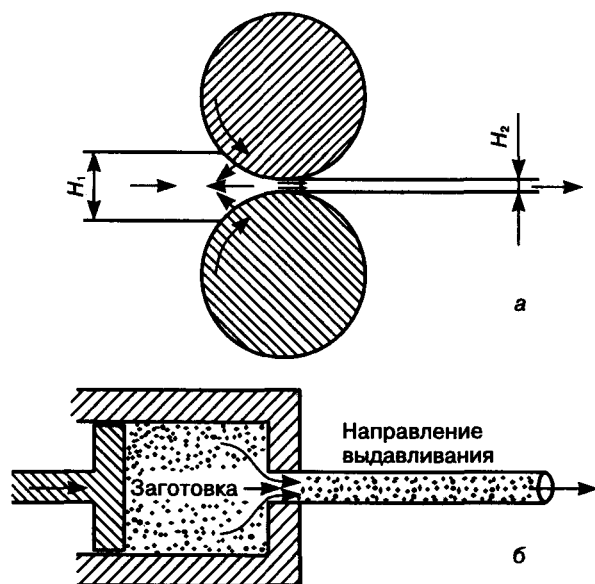


Рис. 20.6. Упрощенные схемы прокатки (а) и экструзии (б)

Механизм пластической деформации

Деформация движением дислокаций. Пластическая деформация чаще всего (за исключением очень высоких температур и очень малых скоростей деформации) осуществляется скольжением дислокаций по наиболее плотноупакованным плоскостям и направлениям — так называемым *системам скольжения* (рис. 13.13, табл. 20.1). **Стадия легкого скольжения** реализуется, когда приведенное напряжение сдвига $\tau_{пр}$ превышает критическое напряжение сдвига $\tau_{кр}$ для наиболее благоприятных плоскостей (см. гл. 2).

Если приложено растягивающее напряжение σ (см. рис. 13.13), то связь между σ и $\tau_{пр}$ можно описать законом Шмида (гл. 13):

$$\tau_{пр} = \sigma \cos \varphi \cdot \cos \psi. \quad (20.8)$$

При повышенных напряжениях и температурах стадия легкого скольжения практически отсутствует, увеличивается число действующих систем скольжения, начинается *стадия множественного скольжения*.

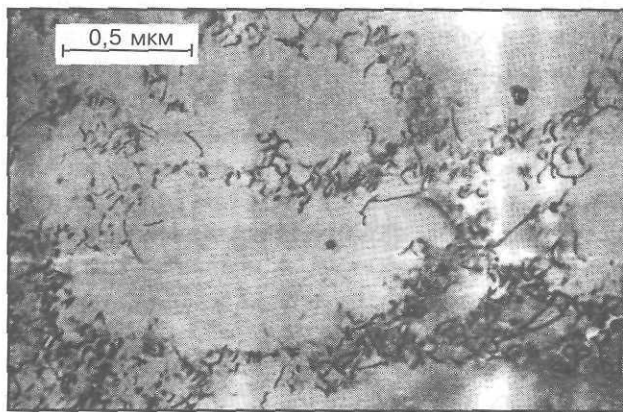


Рис. 20.7. Ячеистая дислокационная структура

Под влиянием взаимодействия полей упругих напряжений параллельно движущихся дислокаций, последние группируются по параллельным линиям скольжения (*явление самоорганизации*).

Дислокации, двигаясь в разных системах, пересекаются и создают в местах пересечения стопоры (*барьеры Ломер—Коттрелла*) для дальнейшего консервативного движения дислокаций. Эти стопоры преодолеваются винтовыми дислокациями поперечным скольжением (см. гл. 13). Последнее приводит к аннигиляции дислокаций противоположных знаков и группированию оставшихся дислокаций в трехмерные объемные сетки (ячейки). Внутри ячеек плотность дислокаций гораздо меньше, чем в их «стенках». Это так называемая дислокационная *ячеистая структура* (см. рис. 20.7), которая формируется тем легче, чем выше энергия дефектов упаковки и температура деформации.

При малых скоростях и высоких температурах деформации формирование ячеистой структуры облегчается перемещением вакансий.

Деформация двойникованием обладает своим дислокационным механизмом (см. гл. 13). Энергия когерентных границ двойника $\gamma_{дв}$ пропорциональна энергии дефектов упаковки $\gamma_{ду}$ ($\gamma_{ду} = 2\gamma_{дв}$). Этим объясняется тот факт, что в материалах с низкой энергией $\gamma_{ду}$, к которым относятся кремний и другие полупроводники и часть простых металлов (Cu и др.), образование двойников и деформация двойникованием более вероятны, чем в материалах с высокой энергией $\gamma_{ду}$ (алюминий, многие переходные металлы). Малая энергия когерентных двойниковых границ обуславливает их большую термическую устойчивость и слабые поля упругих напряжений.

Так же, как и при скольжении, для решеток каждого типа характерны свои плоскости и направления двойникования (см. табл. 20.1). Описанные выше двойники называют *двойниками первого порядка* (см. рис. 19.15, D_1 и D_2). При

Таблица 20.1. Основные системы скольжения и двойникования при комнатной температуре

Тип решетки	Система скольжения		Система двойникования	
	Плоскости	Направления	Плоскости	Направления
ГЦК, алмазная	{111}	<110>	{111}	<112>
ОЦК	{110}, {112}, {123}	<111>	{112}	<111>
ГК	{0001}, {1010}	<2110>	{1012}	<1011>

дальнейшей деформации возможно двойникование внутри двойников первого порядка: образуются **двойники второго порядка** и т. д. В месте пересечения двойников одного порядка, но с различной ориентацией формируются своеобразные двойниковые границы, структура которых еще недостаточно ясна. В отличие от обычных границ двойников, они обладают более сильными упругими полями, сильнее сказываются на времени жизни носителей заряда и геттерировании примесей. Видимо, в них отсутствует четкая когерентность в расположении атомов. Каждое двойникование сопровождается изменением ориентировки двойникованной области и индексов границ.

В поликристаллических пленках кремния двойникование вызывается термическими напряжениями и деформациями, возникающими вокруг частиц дисперсных (в частности, оксидных) фаз, образующихся при кристаллизации. Оно происходит в области температур не ниже $\sim(0,4-0,7)T_{пл}$ одновременно со скольжением. При более высоких температурах доминирует скольжение.

При деформации обычными методами (см. рис. 20.6) начало пластичности проявляется в кремнии и германии при температурах от $0,6T_{пл}$ до $0,9T_{пл}$, в силицидах металлов переходных групп — до $0,9T_{пл}$ вместо $\sim 0,2T_{пл}$ у простых металлов.

Если схема напряженного состояния при деформации близка к условиям всестороннего сжатия, то пластичность хрупких материалов резко возрастает, а температура начала деформации двойникованием понижается. Так, гидроэкструзией можно деформировать при комнатной или более низкой температуре многие хрупкие материалы.

Некоторые особенности пластической деформации полупроводников (см. рис. 20.5, б—з). Процессы пластической деформации и формирования дислокационной структуры, совершающиеся при выращивании монокристаллических слитков полупроводников, весьма сложны и многообразны. В настоящее время отсутствуют модели, дающие полное количественное описание этих процессов.

Основной причиной затрудненной пластической деформации в слитках полупроводни-

ков являются характер химической связи, высокие барьеры Пайерлса и сложный характер термоупругих напряжений.

Плотность дислокаций в первом приближении равна

$$N_d = \frac{\tau_{пр} - \tau_{кр}}{Gb^2}. \quad (20.9)$$

Поскольку при выращивании монокристаллов градиенты температур и соответственно термоупругих напряжений в радиальном и осевом направлениях кристалла различны по величине, следует ожидать корреляций между величиной и направлением этих градиентов, с одной стороны, и плотностью дислокаций N_d — с другой. Такая корреляция действительно наблюдается в слитках, выращенных методом Чохральского.

При незначительных $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$ кристаллы кремния из одного по составу расплава должны расти бездислокационными. В реальных условиях, однако, даже в кремнии иногда наблюдается срыв бездислокационного роста. Связано это, вероятнее всего, с формированием в слитке концентраторов напряжений за счет захвата слитком из расплава тугоплавких инородных включений. В других материалах получение бездислокационных кристаллов крайне затруднено из-за низких барьеров Пайерлса. Преодоление этого требует очень малых температурных градиентов.

Все, что вызывает уменьшение температурного градиента, и, в частности, термоизоляция, уменьшающая разность $T_{пл} - T_{ср}$ (где $T_{ср}$ — температура среды), должно способствовать затруднению пластической деформации и уменьшению N_d .

В кристаллах полупроводников, у которых $\tau_{пр} \gg \tau_{кр}$, N_d достигает значений $10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Поскольку значение $\tau_{кр}$ тем больше, чем выше барьеры Пайерлса, пластическая деформация в полупроводниковых соединениях должна проходить тем легче, чем больше в них доля ионной и металлической составляющих связи. Экспериментальные данные подтверждают это. Так, если в GaAs и InP интен-

сивная генерация дислокаций наблюдается при $\tau_{пр} = (2+5)$ Па, то кристаллы кремния остаются бездислокационными при $\tau_{пр} > 10^6$ Па. Для выращивания слитков этих соединений, сравнимых по плотности дислокаций со слитками кремния, значение $T_{пл} - T_{ср}$ должно быть примерно на порядок меньше, чем у кремния, что на практике удается реализовать в очень редких случаях.

Существенное значение имеют не только средняя плотность дислокаций, но и характер их микро- и макрораспределения, т. е. важно, располагаются ли дислокации в своих плоскостях скольжения или образуют объемную ячеистую структуру.

При небольших степенях деформации, возникающих в монокристаллах под влиянием термоупругих напряжений, ячеистая структура формируется крайне редко. Она может образовываться под действием сочетания полигонизации скольжением и переполнением дислокаций, а также термически активируемого поперечного скольжения.

На монокристаллах GaAs диаметром 40 мм с помощью рентгеновской топографии было установлено, что в то время, как на периферии дислокации располагались на линиях скольжения, в центральной части слитка оформилась дислокационная ячеистая структура. Это может быть расценено как доказательство того, что в центральной части слитка множественное скольжение реализовалось раньше и дислокации образовались при существенно более низкой температуре, чем на периферии.

Отсюда следует, что анализ взаимного расположения дислокаций в разных участках кристалла (макрораспределение) может быть использован для оценки относительного температурного диапазона их образования.

Элементарные полупроводники (алмаз, кремний, германий) характерны своей хрупкостью, связанной прежде всего с ковалентным характером химической связи. Температурные зависимости начала хрупкого разрушения у них различны, но при всех условиях хрупкость сохраняется до темпера-

тур, значительно более высоких относительно $T_{пл}$, чем у металлов. При этом она тем выше, чем меньше доля металлической связи: $T_{алмаза_{хр}} > T_{Si_{хр}} > T_{Ge_{хр}}$.

При температурах выше $T_{хр}$ материал разрушается пластично, ниже $T_{хр}$ — хрупко. В зависимости от природы химической связи, типа решетки, наличия дефектов и примесей значение $T_{хр}$ может меняться в широком интервале температур.

Но абсолютно хрупким разрушение даже при очень низких температурах, по-видимому, не бывает. Ему всегда предшествует движение дефектов (точечных дефектов, дислокаций), хотя бы в очень малом (локальном) объеме.

Переход из пластичного «вязкого» состояния в хрупкое обычно оценивают экспериментально по изменению ударной вязкости.

Для полупроводников, кроме очень низкой по сравнению с металлами пластичности, характерна и значительно более резкая, чем у металлов, температурная зависимость предела текучести. Это сопоставление дополнительно объясняет в соответствии со схемой на рис. 2.17 причину хрупкости полупроводников.

Определение предела прочности полупроводников затруднено не только из-за их высокой хрупкости, но и резкой чувствительности их предела прочности к состоянию поверхности образца, наличию случайных концентраторов напряжений. Этим, видимо, обусловлен большой разброс данных о пределе прочности полупроводников, полученных разными авторами.

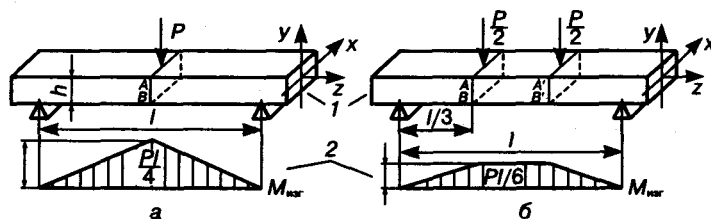


Рис. 20.8. Схемы испытания на прочность полупроводников различными методами плоскопоперечного изгиба: а — трехточечный; б — четырехточечный; 1 — расположение образцов; 2 — эпюры изгибающих моментов $M_{изг}$; h, l — толщина и длина образца соответственно; P — приложенное усилие

Большинство методов испытания полупроводников на прочность основано на статическом нагружении образцов до разрушения. В частности, применяют метод плоскопоперечного изгиба. Наиболее распространенные схемы такого изгиба приведены на рис. 20.8.

Поскольку критическое напряжение растяжения, приводящее к разрушению, намного (в 5—6 раз) меньше критического напряжения сжатия, то разрушение при испытании на изгиб начинается со стороны, испытывающей напряжение растяжения (нижняя сторона образца). Минимальное напряжение, при котором в данном конкретном случае начинается разрушение полупроводников, пропорционально

$$\sigma \approx 1,5 \frac{Pl}{bh^2}, \quad (20.10)$$

где P — приложенное усилие; l , b и h — длина, ширина и толщина образца соответственно.

Очень высокая хрупкость, о которой шла речь, характерна в отношении полупроводников с чисто ковалентной связью или с малой долей металлической составляющей (алмаз, кремний, германий). Но в электронике применяются также полупроводники с гетеродесмическими связями (ковалентно-ван-дер-ваальсовыми и др.) и диэлектрические соединения с ионной связью. Последние пластичнее кремния, но намного более хрупки, чем металлы.

Применительно к металлам показано, что хорошие результаты (благоприятное сочетание прочности и пластичности) могут быть достигнуты в поликристаллах с помощью так называемой *термомеханической обработки* (ТМО).

Заключается она в том, что деформацию ведут не при комнатной, а при повышенных температурах ($\sim 0,5T_{\text{пл}}$ и выше), т. е. осуществляют горячую деформацию. При этом непосредственно в процессе деформации (при высоких температурах и скоростях деформации) идут процессы образования, движения и взаимодействия дислокаций, которые отличаются от тех процессов, что имеют место при холодной деформации и последующем

нагреве. Дислокационная структура после термомеханической обработки обеспечивает хорошее сочетание механических свойств — прочности и пластичности (подробнее см. гл. 2 и 21).

Как показали исследования, выполненные в МИСиС, термомеханическая обработка дает положительные результаты для ряда поликристаллических полупроводниковых и диэлектрических материалов. Характерны следующие примеры.

1. Важными термоэлектрическими материалами являются твердые растворы соединений класса $A_2^V B_3^{VI}$ — $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ и др.

По существовавшей ранее технологии необходимые твердые растворы получали в виде слитков, из которых вырезали термоэлектрические элементы в виде цилиндров или прямоугольных призм. При удовлетворительном значении КПД ($Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$, где α — коэффициент термоЭДС; σ — электропроводность; κ — теплопроводность) они отличались высокой хрупкостью.

Для повышения пластичности при сохранении высокой прочности С. С. Горелик с сотрудниками применили термомеханическую обработку экструзией при 300—350 °С. В результате хрупкость уменьшилась, прочность сохранилась, а в ряде случаев даже возросла, и за счет повышения концентрации носителей зарядов (доноров) увеличилась σ . Повышению σ дано такое объяснение. В литом состоянии сплав содержит избыточную неравновесную эвтектику, в которую входит и теллур, который в твердом растворе ведет себя как донор. При экструзии возникает повышенная концентрация вакансий, которые ускоряют диффузию, т. е. растворение неравновесной эвтектики; в итоге повышается концентрация теллура в растворе и, следовательно, доноров и σ . Технология получения этих сплавов нашла широкое применение в промышленности.

Еще один эффект, вызванный экструзией, — это возникновение осевой текстуры, тоже влияющей на свойства. Причем текстура наиболее отчетлива в средней части слитка и более рассеяна в периферийных слоях.

2. Среди лазеров большой мощности (сотни киловатт в импульсном режиме, десятки киловатт в непрерывном) широкое распространение получили CO_2 -лазеры. Но их большая мощность требует повышенной лучевой стойкости и долговечности от элементов так называемой проходной оптики (окна, линзы, призмы и др.) широкоапертурных лазерных систем.

В этом случае для деталей проходной оптики используют щелочно-галоидные кристаллы (ЩГК) с решеткой NaCl (KCl и др.). Их недостатком является легкое скалывание по плоскостям $\{100\}$ и быстрый выход деталей из строя.

При импульсном облучении CO_2 -лазером в поверхностных и объемных слоях ЩГК (KCl, NaCl) возникают разного рода повреждения. Их характер зависит от плотности энергии лазерного облучения. На поверхности пластин, вырезанных из монокристаллов, возникает мелкая сетка трещин глубиной 0,1—1,0 мм и протяженностью 1—20 мм по плоскостям спайности. Порог их образования в KCl составляет $61,0 \pm 0,4 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, в NaCl — $48,0 \pm 0,5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$.

После химической полировки порог пробоя повышается в 1,5—2,0 раза, но со временем этот подъем ослабляется и постепенно оптическая стойкость становится равной исходной до полировки. В объеме пластин возникают сферические поры диаметром 10—60 мкм. При облучении серией последовательных импульсов интенсивность дефектообразования снижается от импульса к импульсу.

Для предотвращения трещинообразования А. А. Блистановым с сотрудниками были использованы термомеханическая обработка экструзией, а также деформация под давлением (сжатием) при температурах в интервале 250—600 °С. В обоих случаях деформация осуществлялась множественным скольжением и приводила к упрочнению и предотвращению скола по $\{100\}$, повышению лучевой стойкости окон для прохождения лазерного излучения.

Установлено, что при деформации в интервале температур 200—400 °С формируется преимущественно текстура $\langle 111 \rangle$, а при повышении температуры до 600 °С — $\langle 100 \rangle$,

которая обладает более высокими механическими свойствами. В первом случае на периферии образцов структура менее однородна, текстура более размыта (из-за сил трения о стенки контейнера), а свойства ниже.

В случае экструзии монокристаллов тип текстуры зависит еще от их ориентировки перед экструзией. Таким образом, механические свойства поликристаллических полупроводников и диэлектриков оказались зависимыми не только от дислокационной структуры деформации, но и от текстуры.

3. Аналогичный эффект благоприятного влияния термомеханической обработки на свойства достигнут на материалах сцинтилляционных детекторов, которые служат для регистрации γ -квантов и нейтронов, но не их непосредственно, а ионизирующих частиц (электронов, ядер), которые возникают при упругих и неупругих столкновениях γ -квантов.

Метод измерения микротвердости. Для оценки механических свойств материала, его отдельных фазовых составляющих, поверхностных слоев эффективно используется **метод измерения микротвердости**, осуществляемый вдавливанием в образец твердого наконечника (индентора). При этом формируется отпечаток микрометровых размеров (рис. 20.9). За меру твердости H обычно принимают среднее значение напряжения вдавливания, которое определяется по формуле

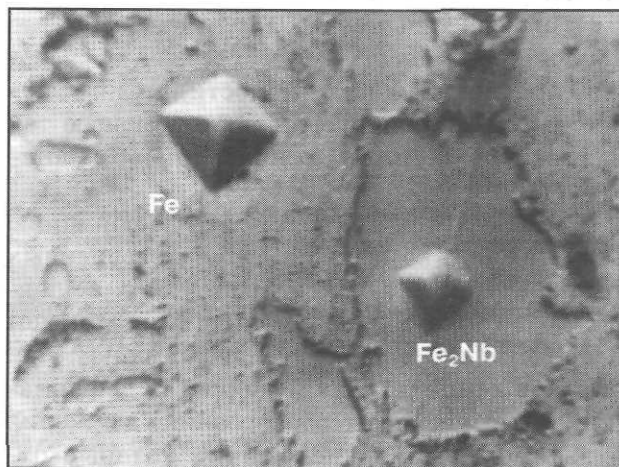


Рис. 20.9. Отпечатки микротвердости (нагрузка 100 г) железа, легированного ниобием, и частицы выделения соединения Fe_2Nb ($\times 720$)

$$H = \frac{P}{A}, \quad (20.11)$$

где P — сила вдавливания; A — площадь отпечатка индентора.

Микротвердость можно измерять в широком интервале температур. Различно проектируя диагональ отпечатка на кристаллографическую поверхность кристалла, можно изучать анизотропию микротвердости. О чувствительности метода говорит экспериментально установленное Ю. М. Литвиновым различие в величине H плоскостей $A\{111\}$ и $B\{111\}$ у ряда соединений $A^{III}B^V$.

При высокотемпературном вдавливании индентора или при нагреве образца после вдавливания индентора при комнатной температуре вблизи места отпечатка возникают дислокационные розетки в виде лучей различной протяженности (рис. 20.10), направленных по определенным кристаллографическим направлениям. Эти лучи представляют собой следы дислокаций, возникающих идвигающихся под влиянием локальных напряжений, созданных при вдавливании по плоскостям легкого скольжения (см. гл. 13), что и позво-

ляет использовать строение этих розеток в разных плоскостях и направлениях для суждения об анизотропии прочности, о системах скольжения, о структуре дислокаций, их подвижности и взаимодействии между собой и с примесями.

При использовании метода микротвердости важен обоснованный выбор нагрузки, с которой вдавливается индентор. Нагрузка должна быть такой, чтобы, с одной стороны, она не вызывала образования трещин в исследуемом материале, а с другой — глубина отпечатка не превышала толщины исследуемого слоя (пленки). При анализе поликристаллов отпечаток не должен выходить за пределы зерна и т. д. Несоблюдение этих требований может привести к ошибочным выводам.

Информационные возможности метода микровдавливания в последние годы существенно расширились. Связано это с разработкой метода непрерывного вдавливания индентора с параллельной регистрацией по мере углубления индентора усилия вдавливания. Это позволяет измерять свойства индентруемого вещества по глубине на нанометровом уровне, исследовать роль остаточных упругих сил и их градиента в поверхностных слоях, а также влияние на механические свойства приповерхностных слоев и др.

Выше было дано определение основных макрохарактеристик важнейших механических свойств. Основные физические процессы, с которыми связаны разные стадии упругой и пластической деформации, отражаются на виде кривых напряжение—деформация: $\sigma = f(\epsilon)$, которые частично приведены в гл. 2, и на рис. 20.5. Характер этих кривых зависит от большого числа факторов: от типа химической связи, исходной микроструктуры (монокристаллы, поликристаллы), температуры деформации и др.

§ 3. Текстуры¹

При деформации скольжением дислокаций и двойникованием кристаллиты поликристалла постепенно и закономерно изменяют свою

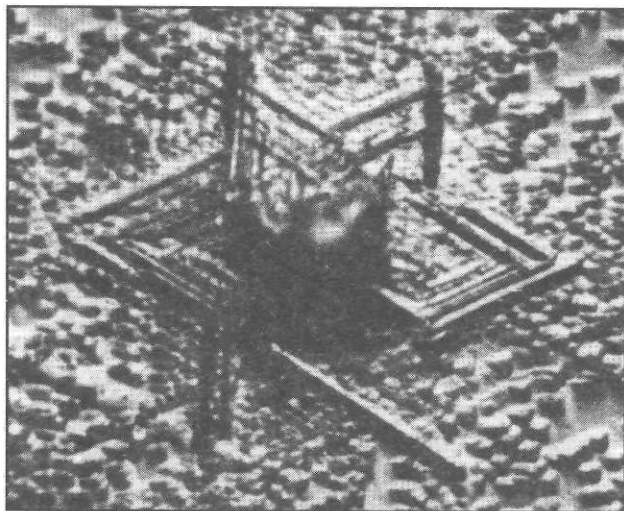


Рис. 20.10. Дислокационная розетка, образовавшаяся у отпечатка микротвердости в германии n -типа проводимости после нагрева образца до 500 °С. Горелик С. С., Лозинский М. Г., Клейнфельд Ю. С. Литвинов Ю. М. // Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 6. С. 984—987.

¹ Подробнее см. в кн.: Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: МИСИС, 2002. — С. 146—169.

форму и ориентировку относительно внешних деформирующих усилий. В результате в сильно деформированных материалах возникает преимущественная кристаллографическая ориентировка зерен поликристалла, которую и называют **текстурой деформации**. Интерес к текстурам связан с их влиянием на уровень и анизотропию всех структурно-чувствительных свойств. Ясно, что текстура присуща только поликристаллическим материалам.

Характер текстуры деформации определяется многими факторами. Существующие теории исходят из определяющей роли числа и характера действующих систем скольжения. Каждая такая система приводит к определенному повороту зерна в процессе деформации. Наложение поворотов от разных систем скольжения дает конечную для данных систем скольжения ориентировку. Из сказанного выше о неоднородности деформации по сечению деформируемого образца следует, что она должна привести к разному характеру дислокационной структуры и текстуры по длине и сечению образца и размытию (рассеянию) текстуры.

Анализ текстур методом полюсных фигур. Основным методом расшифровки текстуры является получение и анализ дифракционной картины от текстурированного образца с помощью так называемых полюсных фигур. Основные виды излучения, используемые для построения полюсных фигур, — рентгеновские лучи, пучки электронов и нейтронов.

Выбор того или иного излучения зависит от материала и задачи исследования — площади и толщины объекта, о текстуре которого необходимо получить информацию. Чем меньше толщина исследуемого слоя, тем более поглощаемым должно быть излучение. Для исследования самых тонких поверхностных слоев (доли микрометра) применяют дифракцию электронов, для слоев толщиной от единицы до десятков микрометров — рентгеновские лучи, для объектов толщиной в сантиметры и десятки сантиметров — дифракцию нейтронов. Наличие собственного магнитного момента у нейтронов делает их пригодными и для изучения магнитной текстуры. При анализе текстуры очень малых по площади

объектов применяют острофокусные трубки и пучки электронов.

Полюсная фигура поликристалла — это гномостереографические проекции (стереографические проекции нормалей) определенных совокупностей атомных плоскостей для всех кристаллитов данного поликристалла.

Строят полюсную фигуру по дифракционной картине, которую наносят на стандартные координатные сетки (рис. 20.11), представляющие собой **гномостереографические проекции** (проекции нормалей к основным плоскостям, нанесенные через определенное число градусов).

С помощью нанесения на эти сетки выходов нормалей к определенным плоскостям исследуемых кристаллитов при данной их ориентировке (относительно стандартной сетки) определяют тип текстуры в этих кристаллитах.

Пластическая деформация — не единственный способ получения текстурированных поликристаллических материалов. Текстурой, как правило, обладают и тонкие поликристаллические пленки (см. гл. 22), получаемые разными методами осаждения на подложку, поликристаллические слитки при направленной кристаллизации; магнитные материалы (ферриты), образующиеся в результате спекания в магнитном поле, т. е. в общем случае — при получении материалов в условиях ориентированного воздействия внешних сил.

При пластической деформации текстура зависит от количества и взаиморасположения систем скольжения, от взаимодействия дислокаций разных систем, от схемы, скорости и температуры деформации.

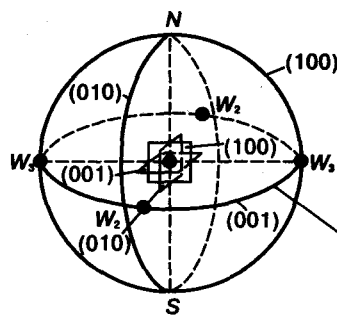


Рис. 20.11. Гномостереографическая проекция граней куба

В пленках, формируемых распылением из паровой (газовой) фазы, характер текстуры определяется степенью пересыщения этой фазы, температурой и скоростью процесса, градиентом поверхностной энергии внешних плоскостей разных кристаллитов и их ориентировкой к направлению осаждения частиц, энергией дефектов упаковки материала и ориентировкой плоскостей двойникования, направлением теплоотвода и др. Для порошковых материалов, получаемых осаждением из газовой фазы, на характер текстуры влияет анизотропия формы частиц порошка. В случае их пластинообразности (например, графитовые изделия) образуются так называемые **текстуры укладки**.

Типы текстур. Различают несколько основных типов текстур.

Аксиальная (или осевая) текстура характеризуется тем, что большинство или группа зерен поликристалла ориентированы определенным кристаллографическим направлением $\langle uvw \rangle$ параллельно (с некоторым рассеянием) определенному направлению в поликристалле, например оси проволоки, нормали к поверхности подложки (пленки) и т. п. Это направление $\langle uvw \rangle$ называют **осью текстуры**. Вокруг оси текстуры зерна могут быть повернуты произвольно, т. е. ориентировка зерен с аксиальной текстурой имеет одну степень свободы.

Этот тип текстуры очень распространен в пленках, используемых в полупроводниковых устройствах, в волоочной проволоке, в изделиях, получаемых экструзией (выдавливании через «очко» и др.).

В **полной текстуре** (называемой еще **текстурой прокатки**) фиксированными в пространстве являются не только определенное направление $\langle uvw \rangle$, но и плоскость $\{hkl\}$, в которой лежит это направление. Запись такой текстуры имеет вид $\{hkl\} \langle uvw \rangle$, например $\{100\} \langle 011 \rangle$. В случае прокатки это означает, что у зерен с подобной текстурой плоскости зерен $\{100\}$ параллельны плоскости прокатки, а направление зерен $\langle 011 \rangle$ параллельно направлению прокатки. При такой текстуре ориентировка зерен не имеет ни одной степени свободы.

Если в кристалле есть одна преимущественная ориентировка, то текстура называется **однокомпонентной**, если несколько, то — **многокомпонентной**. Последнюю записывают рядом соответствующих символов в порядке убывания числа (объема) зерен с данной ориентировкой. Так, запись $\langle 111 \rangle + \langle 110 \rangle + \langle 211 \rangle + \langle 100 \rangle$ означает, что наибольший объем (число зерен) имеет аксиальную ориентировку $\langle 111 \rangle$, следующий за ним — $\langle 110 \rangle$ и т. д.

Описанные выше типы текстур, в которых кристаллиты строго ориентированы в соответствии с указанными индексами направлений и (или) плоскостей, являются идеальными.

Однако в реальных текстурированных материалах всегда есть определенное **рассеяние текстуры**, т. е. среднестатистическое угловое отклонение от идеальной ориентировки. Оно может достигать 10—15 угл. град. Ясно, что анизотропия свойств под влиянием рассеяния становится более размытой. При экспериментальном определении текстуры важно указывать величину и характер рассеяния реальных текстур.

Так, на рис. 20.12, а показана гномостереографическая проекция (полюсная фигура) совокупности плоскостей $\{100\}$ от вещества кубической решетки, а на рис. 20.12, б — тех же плоскостей, но от образца со значительным рассеянием текстуры.

На рис. 20.12, в представлена полюсная фигура для того же поликристалла, но при полном отсутствии текстуры. Теперь вся плоскость полюсной фигуры $\{100\}$ равномерно заполнена нормальными к плоскостям $\{100\}$. В этом случае вся полюсная фигура будет равномерно заштрихована.

Картина существенно осложняется, если речь идет о политекстурованном образце, в котором одновременно присутствуют несколько текстурных компонент. В этом случае параллельно плоскости прокатки в разных кристаллитах устанавливаются разные плоскости и, следовательно, разные системы скольжения. Тогда не все максимумы полюсной фигуры будут совпадать с максимумами одной стандартной сетки и при анализе придется прибегать к нескольким сеткам.

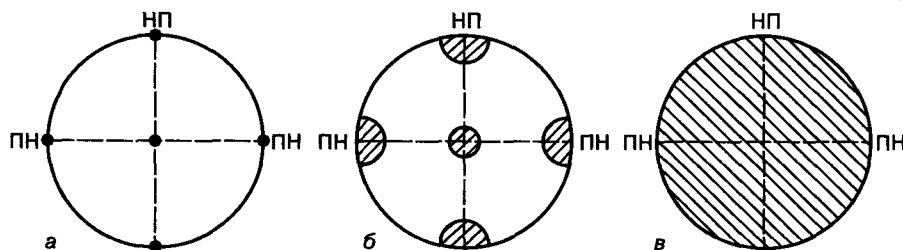


Рис. 20.12. Полусные фигуры плоскостей $\{100\}$ вещества с кубической решеткой, с аксиальной текстурой:
а — без рассеяния; б — с рассеянием; в — в отсутствие текстуры.
НП — направление прокатки; ПН — нормаль к НП

В этом случае на полюсной фигуре показывают нормали к той плоскости, для которой построена данная полюсная фигура, но для каждой текстурной компоненты другим значком.

Для примера на рис. 20.13 показана полюсная фигура плоскостей $\{110\}$ холоднокатанного железа. Одна группа кристаллитов ориентирована плоскостью $\{100\}$ параллельно плоскости прокатки, а направлением $\langle 011 \rangle$ параллельно направлению прокатки (НП). Проекции нормалей к плоскостям этих кристаллитов располагаются в местах, отмеченных квадратами. Две другие группы кристаллитов (их меньше, так как интенсивность почернения этих участков меньше) ориентированы параллельно плоскости прокатки соответственно плоскостями $\{112\}$ и $\{111\}$, а параллельно на-

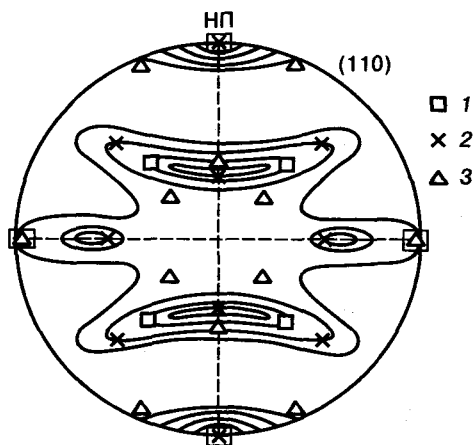


Рис. 20.13. Полусная фигура плоскостей $\{100\}$ для текстуры прокатки $\{100\}\langle 100 \rangle$ вещества с кубической решеткой (текстура с рассеянием):
1 — $\{100\}\langle 110 \rangle$; 2 — $\{112\}\langle 110 \rangle$; 3 — $\{111\}\langle 112 \rangle$

правлению прокатки направлениями $[110]$ и $[112]$. У этих кристаллитов проекции нормалей к $\{110\}$ располагаются в местах, помеченных на рис. 20.13 соответственно крестиками и треугольниками.

Влияние пластической деформации на свойства. Пластическая деформация материалов сопровождается повышением

их внутренней энергии за счет так называемой **скрытой энергии наклепа** E_n . Основными ее носителями являются дефекты кристаллической решетки. Структурные изменения, вызванные деформацией, приводят к резкому изменению структурно-чувствительных механических, электрофизических и других свойств в металлах. Особенно сильно это сказывается на прочностных и пластических свойствах. Первые, как правило, повышаются, вторые — снижаются.

На упрочнение значительно влияют тип кристаллической решетки и энергия дефектов упаковки. Чем меньше систем скольжения и меньше энергия дефектов упаковки, тем сильнее упрочнение.

Наклеп вызывает прирост электросопротивления в металлах вследствие усиления рассеяния электронов проводимости дефектами решетки и уменьшения подвижности (см. гл. 13) и обратный эффект — уменьшение электросопротивления в полупроводниках за счет увеличения концентрации носителей заряда, обусловленного созданием электрически активных центров на дислокациях и точечных дефектах. В полупроводниках этот эффект перекрывает эффект уменьшения подвижности.

Меняются при наклепе и структурно-чувствительные магнитные свойства. Коэрцитивная сила H_c монотонно растет, проницаемость μ падает, остаточная индукция B_r резко падает при малых деформациях (5—8 %) и медленнее — с дальнейшей деформацией.

Пластическая деформация, как правило, ухудшает коррозионные свойства металлов и сплавов.

Пластическая деформация, приводящая к образованию текстуры, сопровождается возникновением значительной анизотропии свойств. При отжиге текстурированных поликристаллических изделий в них совершается рекристаллизация (см. гл. 21), как правило, вызывающая изменение размера зерна и ха-

рактера текстуры. Для получения заданной текстуры, а значит, и заданного уровня анизотропных свойств необходимо знать закономерности формирования текстуры при различных воздействиях, в том числе при рекристаллизации.

Глава 21

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

§ 1. Назначение и виды термической обработки

Термическая обработка — это технологический способ воздействия на структурное и фазовое состояние и соответственно свойства материала с помощью разных режимов нагрева и охлаждения.

Основными управляемыми режимами термической обработки являются скорость нагрева и охлаждения, температура и продолжительность изотермической выдержки при одноступенчатом или выдержек при многоступенчатом нагревах (рис. 21.1), среда нагрева и охлаждения.

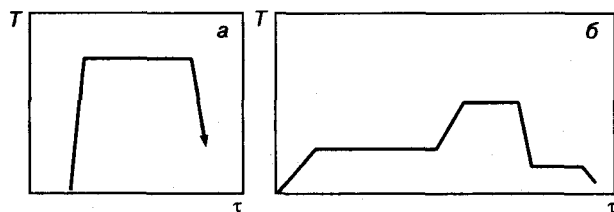


Рис. 21.1. Температурно-временные ($T-\tau$) схемы одноступенчатого (а) и трехступенчатого (б) нагрева

Термообработка позволяет получить состояние материала как максимально близкое к равновесному, так и с разной степенью и характером отклонения от равновесия, а также изменять свойства материала в очень широком диапазоне.

Возможности термической обработки и целесообразные ее режимы определяются

прежде всего тем, какие процессы фазовых превращений (полиморфные превращения, распад пересыщенных растворов, эвтектоидные и перитектоидные превращения,...), изменений внутри данной фазы (диффузия, образование комплексов, коагуляция дисперсных фаз, упорядочение, геттерирование примесей и точечных дефектов и т. д.); структурных изменений (перераспределение и сток точечных дефектов; изменение концентрации структурных дефектов, созданных предшествующей обработкой, — пластической деформацией, имплантацией ионов, облучением; изменение и получение заданной микроструктуры и текстуры ...) возможны и должны быть реализованы в данной системе.

Основанием для предположения о возможности указанных изменений служат, прежде всего, соответствующие диаграммы фазовых равновесий, предыстория образца, данные о температурной зависимости свойств. Сложность правильного назначения режимов термической обработки реальных материалов и тем более многослойных композиций, в частности, образующих интегральную схему, заключается в том, что на основной процесс, для реализации которого предназначена данная термообработка, могут накладываться другие, часто нежелательные процессы (взаимная диффузия, которая может вызвать образование новых фаз и точечных дефектов, окисление, комплексообразование, релаксация макронапряжений с образованием дислокаций

и др.). Возможность протекания всех этих процессов должна быть тщательно учтена.

Очень важно знание предыстории образца, т. е. его состояние до термообработки: условия получения, химический состав, фазовое и структурное состояние, степень кристалличности (монокристалл, поликристалл, текстура, аморфное состояние), толщина и состав слоев в случае многослойных композиций, наличие нежелательных примесей и упругих напряжений и др.

Информация о результатах изучения влияния термообработки без указания ее конкретных режимов и предыстории образца не представляет ценности.

Основными видами термической обработки являются отжиг, перекристаллизация, закалка, старение, отпуск, спекание порошковых материалов, химико-термическая обработка, термообработка деформированных материалов.

§ 2. Механизмы различных видов термической обработки

Каждый из указанных выше процессов термической обработки имеет как общие механизмы для металлов и полупроводников, так и свойственные только данному классу материалов, связанные с типом химической связи и диаграммы состояния, а также с технологией получения материала.

Отжиг (рис. 21.2, а) — процесс нагрева изделия на определенную температуру, последующей длительной (от единиц до сотен часов) выдержки при этой температуре и завершающего медленного охлаждения. Цели такого отжига весьма многообразны. Одна из них — ликвидация химических и структурных неоднородностей, вызванных предшествующей обработкой. Процесс имеет четко выраженный диффузионный характер.

Особое значение в полупроводниковой электронике имеет отжиг, связанный с выравниванием химического состава слитков, с операциями создания р-п-переходов. Последний проводят обычно после «загонки» примеси в тонкий поверхностный слой ионной имплантацией или предварительной низкотемпе-

ратурной диффузией и последующей «разгонкой» при более высокой температуре (рис. 21.3). Различают постимплантационный отжиг; отжиг для твердофазного синтеза; отжиг после ядерного легирования с целью выравнивания по объему ядерного состава и уменьшения концентрации радиационных повреждений, геттерирующий отжиг для удаления из сплавов и композиций нежелательных точечных дефектов и примесей и др.

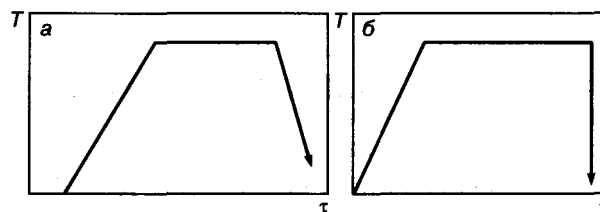


Рис. 21.2. Температурно-временные ($T-\tau$) схемы отжига (а) и закалки (б)

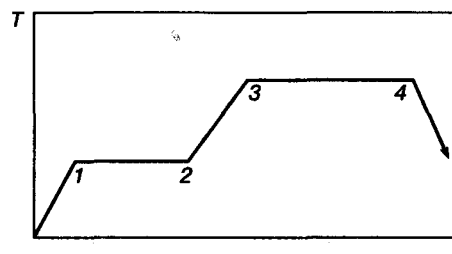


Рис. 21.3. Схема двуступенчатого нагрева при имплантационном легировании: 1—2 — «загонка» примеси; 3—4 — «разгонка» примеси

Перекристаллизация. К ней относятся процессы нагрева и охлаждения, при которых происходят полиморфные превращения, кристаллизация из аморфного состояния, кристаллизация новой фазы методом твердофазного синтеза, химико-термическая обработка, превращения, обратные эвтектическому и перитектическому. Такая фазовая перекристаллизация осуществляется зарождением и ростом центров новой фазы и поэтому ее проводят при температуре, несколько превышающей равновесную температуру подобного превращения, а в случае охлаждения — при температуре несколько ниже температуры равновесного превращения.

Меняя скорость нагрева (охлаждения), а также температуру перегрева (переохлажде-

ния), можно управлять размерами кристаллитов новой фазы. Повышение скорости нагрева (охлаждения) при неизменной температуре перегрева увеличивает число центров и измельчает зерно, а при повышении этой температуры — наоборот.

В случае превращений типа $\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma \pm \Delta V$ или $\alpha \rightleftharpoons \beta_0 \pm \Delta V$, сопровождающихся заметным объемным эффектом ($\pm \Delta V$), мощным средством воздействия на структуру является **термоциклирование** (неоднократные нагрев и охлаждение) вокруг равновесной температуры превращения.

При таком циклировании повышается количество структурных несовершенств вследствие фазового наклепа за счет разности удельных объемов старой и новой фаз, упрочнение сплавов. На определенной стадии при очередном нагреве накопление подобных структурных несовершенств может инициировать процессы возврата и рекристаллизации (см. ниже), изменения величины зерна.

Геттерирование. При термообработке (отжиге) слитков, пластин и композиций происходит диффузионное удаление («сток») дефектов, фоновых примесей к различного рода поверхностям раздела — так называемое **геттерирование**. Наиболее эффективными геттерами служат поверхности пластин, межфазные и внутрифазные границы различного рода, преципитаты, дислокации и их скопления, разного рода кластеры, особенно прилегающие к таким поверхностям. Для усиления геттерирующего действия внешних поверхностей тонких пластин и слоев их часто покрывают тонким слоем специальных поглощающих веществ.

В объеме пластин геттерами являются кислородсодержащие преципитаты, разного рода кластеры.

В пластинах кремния, содержащих большое количество вакансий, их ускоренному стоку способствует высокотемпературный отжиг в атмосфере водорода и аргона. Подбор таких ускорителей требует учета природы дефектов и возможного взаимодействия их с составом газовой среды.

Но длительный отжиг, помимо удорожания пластин, имеет и другие недостатки (возможное загрязнение поверхности металлическими примесями, ухудшение рельефа поверхности и др.). В связи с этим в последние годы стали применять кратковременный отжиг, но при более высоких температурах.

Действие геттеров основано на наличии у них упругих и электрических полей или химического взаимодействия с нежелательными примесями и точечными дефектами и всегда приводит к уменьшению энергии системы.

Изыскание способов ускорения и удешевления процессов геттерирования очень важно. Ясно, что геттерирование слитков не имеет смысла из-за большой длительности процесса, вызывающей резкое его удорожание. Поэтому геттерирование проводят только на пластинах.

Требования к чистоте и микрооднородности состава пластин возрастают по мере непрерывно идущего уменьшения размеров рабочих элементов интегральных схем. Уже сейчас эти размеры составляют примерно 0,30 мкм, а в перспективе к концу первого десятилетия XXI века должны дойти по имеющимся оценкам до ~0,1 мкм и даже меньше. Поэтому требования к чистоте исходных материалов, к микрооднородности состава слитков и пластин по легирующим и фоновым примесям, структурным дефектам становятся особенно жесткими. Трудности обеспечения нужной чистоты возрастают по мере увеличения диаметров слитков, которые в настоящее время составляют 250—300 мм, а в перспективе должны увеличиться до 350 и даже 400 мм.

Если к тому же учесть, что загрязнение происходит практически на всех этапах технологического цикла, то станет очевидным, что вопросы геттерирования и изыскания способов его ускорения приобретают первостепенное значение¹.

Отжиг после ионной имплантации применяют всегда для удаления или уменьшения концентрации разных точечных дефектов, созданных ионной имплантацией, для образования кластеров этих дефектов. В случае

¹ Мильвидский М. Г. Полупроводниковый кремний на пороге XXI века. // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2000. № 1. С. 4—14.

необходимости образования скрытых слоев новых фаз (см. образование дисилицида кобальта (CoSi_2), гл. 17) использование такого отжига весьма перспективно.

Закалка — процесс высокотемпературного нагрева в печи или в специальной среде с последующим быстрым охлаждением. Цель закалки — зафиксировать при комнатной температуре высокотемпературное фазовое и структурное состояние или метастабильное состояние между исходным высокотемпературным и равновесным низкотемпературным. Процесс часто имеет не диффузионный, а сдвиговый характер (см. ниже мартенситное превращение). Рассмотрим некоторые особенности процесса закалки, относящиеся к растворам с эвтектоидным превращением. Закалкой таких твердых растворов с большой скоростью охлаждения удастся предотвратить нормальный эвтектоидный распад раствора на две резко различающиеся по составу фазы, так как равновесный распад в подобной системе требует диффузионного перераспределения компонентов на большие расстояния. В этом случае превращение твердого раствора проводят в две стадии.

Вначале быстрой закалкой фиксируют высокотемпературную фазу, которая становится пересыщенной метастабильной и термодинамически неравновесной.

Вторая стадия — **отпуск** заключается в низкотемпературном нагреве метастабильной фазы (полученной в результате закалки), при котором происходит ее распад на равновесные низкотемпературные фазы (см. ниже).

Аналогичные явления энергетически затрудненного превращения имеют место при охлаждении олова, когда $\beta\text{-Sn}$ (металл) превращается в $\alpha\text{-Sn}$ (полупроводник) с увеличением удельного объема на 25 %; при охлаждении ряда соединений $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ (CdSe , ...), испытывающих при охлаждении полиморфное превращение с резким увеличением удельного объема. И в этом случае закалка фиксирует высокотемпературную фазу, которая после закалки становится метастабильной.

Старение (рис. 21.4, а) — процесс распада твердого раствора, закаленного с температуры T_1 , при которой раствор является однофазным и ненасыщенным, до температуры

старения T_2 . В процессе отжига при температуре T_2 реализуется процесс диффузионного распада пересыщенного твердого раствора с выделением из него частиц второй фазы со своей кристаллической решеткой, отделенных от матрицы границей раздела. В случае, когда температура старения невысока, раствор пересыщен значительно, но скорость диффузии избыточных атомов недостаточна для образования частиц второй фазы, и процесс завершается формированием небольших скоплений избыточных атомов в решетке исходного раствора (комплексов, кластеров, молекул), не имеющих межфазной границы раздела с матрицей. Такой процесс называют **предраспадом**, а скопления атомов — **предвыделениями**. Характерным примером подобного процесса в металлах является образование так называемых зон Гинье—Престона (зоны ГП-1 и ГП-2) при низкотемпературном старении сплавов Al-Cu . Старение в полупроводниках, как правило, завершается стадией предраспада с образованием предвыделений. Их приня-

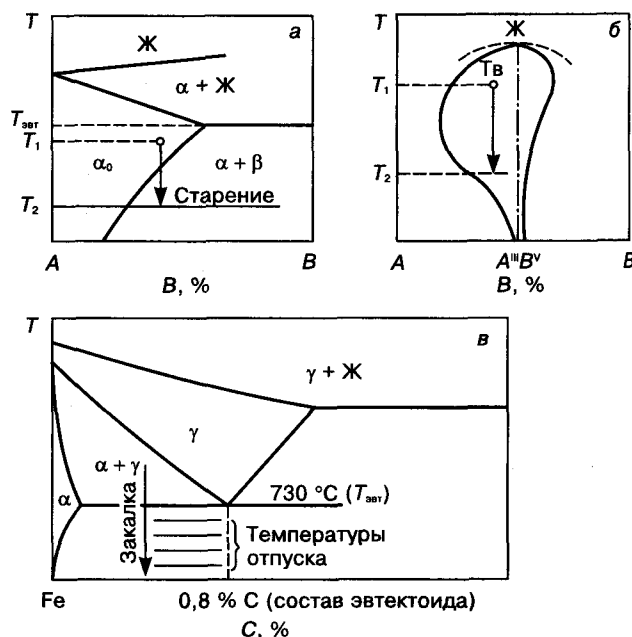


Рис. 21.4. Температурные схемы распада: а — старение пересыщенного после закалки твердого раствора; б — распад полупроводникового соединения типа $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ (штрих-пунктирная линия отвечает строго стехиометрическому составу); в — отпуск пересыщенного после закалки твердого раствора

то называть **микровыделениями**. В зависимости от условий закалки и старения, а также наличия примесей состав и свойства микровыделений могут отличаться очень резко.

Поэтому изучение состава и структуры микровыделений и условий их формирования составляют важный раздел современного материаловедения полупроводников. Рассмотрим этот вопрос подробнее. По данным работ В. В. Воронкова и М. Я. Дашевского, твердые растворы на основе полупроводников обладают рядом принципиальных отличий от твердых растворов в металлах. В полупроводниках помимо растворенных легирующих активных примесей всегда (особенно в кремнии) присутствуют фоновые (случайные) примеси. Из них главными являются кислород и углерод. Собственные точечные дефекты и примеси в полупроводниках могут быть электрически активными (доноры или акцепторы) и нейтральными. Поэтому распад всегда сопровождается уменьшением подвижности, а в случае электрически активных примесей — уменьшением концентрации носителей заряда, уменьшением времени жизни основных и неосновных носителей заряда. Особо важно наличие в полупроводниках собственных точечных дефектов (СТД) — вакансий и межузельных атомов. Их количество при предельных температурах достигает 10^{16} — 10^{18} см⁻³. С понижением температуры их растворимость носит ретроградный характер, как и у примесей. Так как механизм распада имеет диффузионный характер, важно учитывать, что скорость диффузии межузельных атомов на 1—2 порядка выше, чем скорость диффузии вакансий. Кластеры межузельных атомов и вакансий часто представляют собой дефекты упаковки внедрения и вычитания соответственно. Даже при большой концентрации атомов примесей, в том числе фоновых и СТД, их общее количество в полупроводниках, как правило, много меньше, чем в металлах, меньше и мест стока для точечных дефектов. В важном для электроники случае пластин и пленок вероятность стока точечных дефектов тем ниже, чем больше толщина этих пленок и пластин. Вследствие этого с понижением температуры (уменьшением скорости диффузии)

возрастает вероятность образования микровыделений все меньшего размера и сложности. При низких температурах велика вероятность образования даже отдельных молекул. Значительный интерес представляет влияние легирования на концентрацию и поведение СТД и образование микровыделений. Исследования кремния, легированного изовалентным германием, показали, что Ge существенно уменьшает концентрацию вакансий и их подвижность, а также вероятность образования микровыделений. Все сказанное подчеркивает многообразие факторов, определяющих природу, структуру, размеры и свойства микровыделений и сложность управления ими.

При более глубоком анализе следует еще учитывать дополнительные явления. Например, концентрация СТД и их распределение по глубине кристалла зависят кроме скорости изменения температуры от ряда факторов: от энтропии и энтальпии их образования (для вакансий и атомов в кремнии вблизи $T_{пл}$ они различаются не сильно), от осевого температурного градиента G и фронта кристаллизации (под влиянием градиента концентраций они движутся от фронта кристаллизации в глубь кристалла), от скорости выращивания v .

В зависимости от соотношения v/G доминирующим типом СТД после аннигиляции части из них окажутся или межузельные атомы, или вакансии. Как показывают многочисленные опыты, при малых значениях отношения v/G преобладающим типом микродефектов являются дефекты межузельного типа, т. е. кластеры атомов (например, Si), а при больших значениях v/G — дефекты вакансионного типа, т. е. кластеры вакансий (вакансионные дефекты упаковки). Картина усложняется, если учесть, что реально фронт кристаллизации никогда не бывает плоским. Принимая во внимание влияние формы фронта кристаллизации, преобладающий тип микродефектов пропорционален не v/G , а $(v/G) \cos^2 \varphi$, где φ — угол отклонения данного участка фронта кристаллизации от горизонтального (угол φ , как правило, не велик, и $\cos \varphi$ мало отличается от единицы).

Важно, что под влиянием роли v/G дефекты, абсолютная доля которых при опре-

деленных условиях меньше, чем доля других дефектов, могут стать доминирующими при иных условиях. Еще сложнее механизм распада в полупроводниковых соединениях (рис. 21.4, б). Кроме того, что решетка соединения состоит из подрешеток, образованных разными компонентами, состав соединения в большинстве случаев отличается от стехиометрического. Более сложным становится и состав СТД. Результат распада еще в большей мере зависит от скорости охлаждения. Сплавы нестехиометрического состава оказываются пересыщенными не только СТД и фоновыми примесями, но и избыточными против стехиометрии компонентами соединения, которые могут образовывать растворы разного типа: замещения, внедрения и вычитания. Соответственно их выделения из раствора носят разный характер. Рассмотрим в качестве примера распад сплава $A_{1+x}^{III}B_{1-x}^V$, в котором до распада содержатся вакансии V_{B^V} в концентрации $x(V_{B^V})$. При распаде избыточные атомы A , расположенные в узлах решетки, переходят в междоузлия с образованием N_A вакансий ($A_A^{III} \rightarrow A_i^{III} + V_{A^{III}}$). Межузельные атомы A^{III} формируют комплексы, или дислокационные петли внедрения, а при больших концентрациях даже дисперсные выделения компонента A^{III} . Одновременно вакансии $V_{A^{III}}$, взаимодействуя с V_{B^V} , могут образовывать микропоры и дислокационные петли вычитания.

В сплаве $A_{1+x}^{III}B_{1-x}^V$ до распада избыточные компоненты B^V находятся в междоузлиях. При распаде избыточные против стехиометрии атомы B^V могут образовывать скопления или дислокационные петли внедрения, а при больших концентрациях и дисперсные частицы компонента B^V . Конечный результат в большей мере зависит от скорости охлаждения и последующих нагревов. Важность и сложность процессов старения в соединениях требуют подробного изучения.

В металлах старение повышает твердость, прочность, электросопротивление, коэрцитивную силу и др.

Отпуск — процесс, отчасти аналогичный старению. Он также связан с распадом пересыщенного раствора. Но между ними есть принципиальные различия. При старении пу-

тем нагрева в двухфазной области, сохраняются фазовое состояние и решетка раствора, какой она была до закалки, но с меньшей концентрацией растворенной примеси.

По-иному идет процесс при низкотемпературном нагреве сплава, который при медленном охлаждении должен претерпеть эвтектоидный распад.

Типичным и наиболее изученным является превращение в системе «железо—углерод» (рис. 21.4, в). При температуре выше 730°C сплав с 0,8 % (ат.) углерода представляет собой раствор углерода в γ -железе с решеткой ГЦК — аустенит. При медленном охлаждении аустенит при 720°C должен распасться по эвтектоидной реакции на две фазы: α -Fe (феррит) с содержанием углерода 0,03 % (ат.) с решеткой ОЦК и карбид Fe_3C с содержанием углерода 25 % (ат.) — цементит с тетрагональной решеткой. Смесь α -Fe + Fe_3C получила название перлит. Для этого при распаде аустенита должна пройти диффузия углерода на очень большие расстояния, что требует большого времени и достаточно высокой температуры. Поэтому при закалке аустенита образования перлита не происходит, но сдвиговым путем возникает метастабильная фаза «**мартенсит**», представляющая собой пересыщенный твердый раствор углерода в тетрагонально искаженном феррите. При последующем нагреве на температуре $<730^\circ\text{C}$ происходит распад пересыщенного углеродом мартенсита с образованием карбида и обедненного углеродом мартенсита. Его решетка при этом переходит из тетрагональной в α -Fe (феррит) с ОЦК решеткой. Этот процесс и называется отпуском. В зависимости от температуры отпуска (см. рис. 21.4, в) тонкая структура мартенсита может быть различной и соответственно будет обозначаться различными терминами.

Таким образом, **отпуск** — процесс старения пересыщенного раствора фазы, образующейся при закалке в системе, в которой высокотемпературный раствор при охлаждении должен претерпеть термодинамически равновесное превращение (типа эвтектоидного распада). Однако по кинетическим причинам превращение не успевает совершиться и исходный раствор сдвиговым путем превраща-

ется в пересыщенную метастабильную фазу, внутренняя энергия которой является промежуточной между исходным раствором и равновесной смесью фаз.

Химико-термическая обработка — процесс высокотемпературного отжига твердого тела, помещенного во внешнюю среду (твердую, жидкую, газообразную), содержащую компонент, который, диффундируя в ходе отжига в твердое тело, придает ему необходимые свойства. Широко используется в металлообработке для повышения твердости поверхностных слоев железа насыщением их углеродом (так называемая цементация), для повышения жаростойкости и сопротивления окислению (насыщением хромом и др.).

Пример использования химико-термической обработки в полупроводниковой технике для управления составом полупроводниковых соединений приведен в гл. 4.

Термическая обработка порошковых материалов (спекание). Изделия, получаемые методом порошковой металлургии, находят все более широкое применение в разных областях техники, в том числе в электронике (ферриты, керамические изделия, многие диэлектрические материалы).

Получение порошковых изделий осуществляется с помощью нескольких операций термической обработки. Если исходным материалом служат порошки одной фазы, то при нагреве изменений фазового состава не происходит. Исходный порошок прессуют в форме готового изделия и затем подвергают операции спекания при высокой температуре. За счет встречной диффузии через поверхностные слои частиц порошка образуется монолитное поликристаллическое изделие. В случае, когда микроструктура после формирования монолита неудовлетворительна, улучшения ее добиваются продолжением нагрева для реализации собирательной и вторичной рекристаллизации (см. ниже). Если же исходным материалом являются порошки разных фаз (например, оксиды разного состава), из которых при их взаимодействии в процессе высокотемпературного нагрева образуется новая фаза (см. ферриты, гл. 16), то такая операция представляет собой **твердофазный**

синтез. При этом одновременно идут процессы образования новой фазы, осуществляемой механизмом встречной диффузии атомов разного сорта из частиц порошка разного состава. В литературе такой случай твердофазного синтеза с одновременным спеканием часто называют **диффузионным отжигом**.

Материал после синтеза подвергают измельчению, прессованию для получения изделия нужной формы и спеканию. Спекание сопровождается рекристаллизацией (подробнее см. ниже).

Термообработка деформированных материалов. В современной электронике все шире используются поликристаллические материалы различного назначения и получаемые разными способами, включая пластическую деформацию. Так, щелочно-галоидные материалы проходной оптики, термоэлектрические материалы, ферриты и др. часто подвергаются деформации экструзией или давлением и последующим нагревам, изменяющим размеры зерен, текстуру, типы и концентрацию структурных дефектов. При нагреве деформированного поликристаллического материала он переходит в термодинамически более равновесное состояние. Этот переход требует затраты определенной энергии активации Q . Время τ начала всех термически активируемых процессов сокращается с повышением температуры T по экспоненциальному закону:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right). \quad (21.1)$$

В связи с тем, что типы и поведение структурных несовершенств весьма разнообразны, их устранение происходит в результате часто накладывающихся друг на друга различных элементарных процессов, с разной энергией активации. В этом случае энергия активации является не истинной, а «эффективной» и обусловлена температурой нагрева.

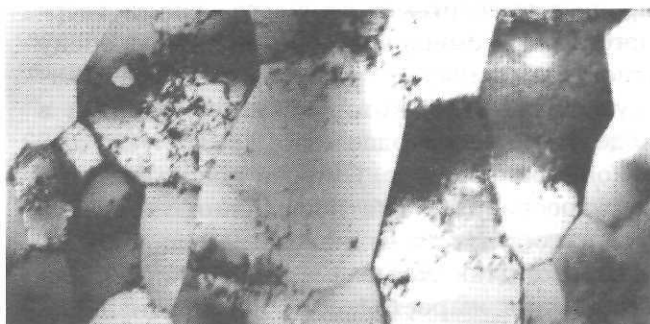
В зависимости от того, с движением каких структурных несовершенств связаны процессы их перемещения и устранения, различают **предрекристаллизационные** и **рекристаллизационные** процессы. К первым относятся процессы возврата и полигонизации, к вторым — рекристаллизации (рис. 21.5).

Возврат — это процесс, который может протекать следующим образом: а) уменьшение концентрации неравновесных точечных дефектов за счет их стока к дислокациям,

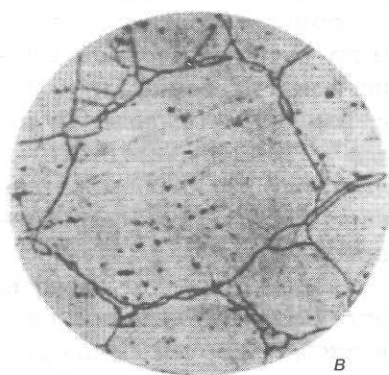
внутрифазовым и межфазным границам или образования их скоплений (кластеров, дефектов упаковки); б) при нагреве после деформации на стадии легкого скольжения переме-



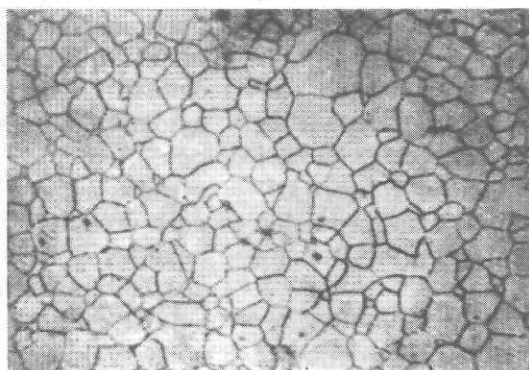
а



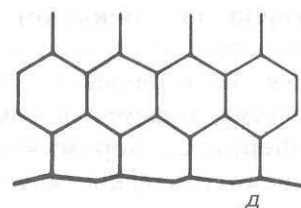
б



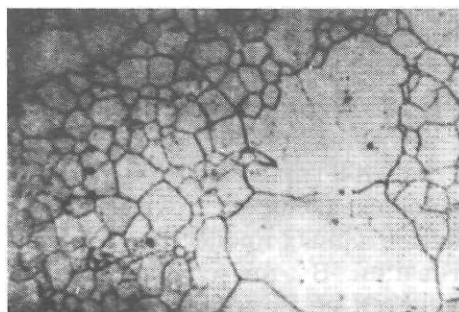
в



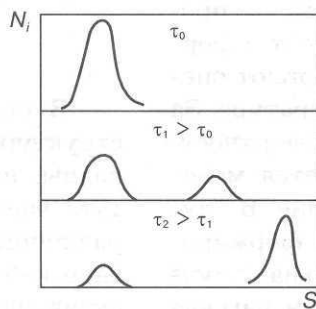
г



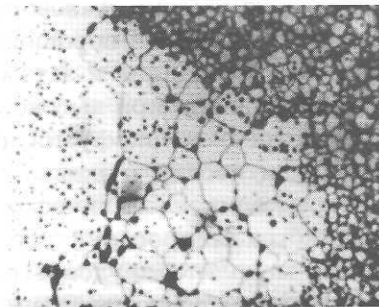
д



е



ж



з

Рис. 21.5. Микроструктуры, образующиеся после термической обработки деформированных металлов: а — ячеистая структура после деформации; б — полигонизация; в — начальные стадии первичной рекристаллизации (зародышеобразование); г — завершение первичной рекристаллизации и образование равновесной структуры с уравновешенными тройными стыками; д — схема идеальной уравновешенной микроструктуры; е — вторичная рекристаллизация, сопровождающаяся образованием разнотернистой структуры; ж — изменение во времени распределения зерен по размерам D_i при вторичной рекристаллизации (N_i , S_i — число зерен i -го размера и площадь, занимаемая ими, соответственно); з — вторичная рекристаллизация, сопровождающаяся образованием anomalously крупных зерен

щением дислокаций вспять в своих плоскостях скольжения. Процесс не включает в себя образование новых границ.

Полигонизация — процесс перераспределения дислокаций в ячеистой структуре (см. рис. 21.5, а), приводящий к частичной аннигиляции дислокаций противоположных знаков и образованию оставшихся дислокациями малоугловых подвижных субграниц, окаймляющих субзерна (см. рис. 21.5, б).

Если при движении субграниц разориентировка относительно соседних субзерен растёт, то малоугловые субграницы превращаются в большеугловые, а субзерна — в центры (зародыши) рекристаллизации (зерна).

Рекристаллизация — многостадийный процесс полной или частичной замены одних зерен данной фазы другими зернами той же фазы с меньшей энергией, протекающий путем формирования и движения большеугловых границ или только движением этих границ. Растущие зерна не обязательно должны быть идеально совершенными. Необходимо лишь, чтобы они были совершеннее «поедаемых» зерен.

В зависимости от предыстории образца различают три основные стадии рекристаллизации: первичную, собирательную и вторичную. В реальных условиях в зависимости от исходного состояния эти стадии могут идти либо последовательно, либо одновременно в разных участках образца. При этом могут реализоваться одна (причем любая) или несколько из названных выше стадий.

Все три стадии рекристаллизации, кроме стадии формирования центров первичной рекристаллизации (см. рис. 21.5, в), связаны с миграцией большеугловых границ зерен. Скорость этой миграции v_m в общем виде описывается зависимостью

$$v_m = M(P_{дв} - P_{торм}), \quad (21.2)$$

где M — подвижность границы, определяемая ее атомным строением (она в первом приближении тем больше, чем больше n в символе границы Σn ; см. гл. 13); $P_{дв}$ — движущая сила миграции границ, определяющая направление их миграции и зависящая от большого

числа факторов: $\Delta N_{с.н.}$, $\Delta\phi$, R , ΔD , $\Delta\sigma$; $P_{торм}$ — сила, тормозящая миграцию границ.

Рассмотрим подробнее эти факторы: $\Delta N_{с.н.}$ — градиент объемной энергии (градиент концентрации структурных несовершенств по обе стороны от границы, в том числе плотности дислокаций, двойников, дефектов упаковки, субграниц, точечных дефектов). Под влиянием $\Delta N_{с.н.}$ граница мигрирует в направлении менее совершенного зерна и тем быстрее, чем больше величина градиента. $\Delta\phi$ — отклонение углов ϕ в тройных стыках зерен от 120° . Стык трех границ зерен, в котором границы пересекаются под углом 120° , является квазиравновесным (см. рис. 21.5, з, д). Чем больше угол в стыке отличается от 120° , тем больше движущая сила миграции стыка. R — радиус кривизны границы (под влиянием стремления к уменьшению зернограницной энергии изогнутая граница должна спрямляться $R \rightarrow \infty$, мигрируя к центру своей кривизны). ΔD — градиент размера соседних зерен. Чем меньше размер зерен, тем больше доля зернограницной энергии. Разность зернограницной энергии $\Delta\gamma_{гп}$, приходящейся на единицу объема, и составляет движущую силу процесса роста одного зерна D_1 за счет соседнего D_2 :

$$\Delta\gamma_{гп} \cong \Delta D = \frac{D_1}{D_2}. \quad (21.3)$$

Роль $\Delta\gamma_{гп}$ оказывается существенной при отношении размеров соседних зерен $D_1/D_2 \geq 5$. И наконец, последний фактор $\Delta\sigma$ — градиент поверхностной энергии на границе «поликристалл—внешняя среда». При соседстве зерен, выходящих на поверхность образца разными кристаллографическими плоскостями, зерно с меньшей σ будет расти за счет соседнего с большей σ . Роль этого фактора особенно значима в тонких изделиях (полупроводниковых пленках), и его влияние часто приводит к изменению текстуры.

В первом приближении в реальных материалах значения движущих сил, обусловленных перечисленными факторами, соотносятся между собой как: $P_{\Delta N_{с.н.}} > P_{\Delta\phi} > P_{\Delta D} > P_R > P_{\sigma}$.

Силы $P_{торм}$, тормозящие эту миграцию границ, чаще всего связаны с присутствием в

сплаве и на границах зерен дисперсных частиц других фаз либо микропор.

Если частица (пора) радиусом r расположена на границе, а не в объеме зерна, то энергия системы меньше на величину $\sim 2\pi r^2$. Следовательно, отрыв границы от частицы повышает энергию системы. Значение тормозящей силы тем больше, чем больше объемная доля частиц.

Наиболее сильно влияние частиц (пор) размером в десятки и сотни нанометров, расположенных одна от другой в среднем на расстоянии в десятые доли микрометров.

Первичная рекристаллизация — процесс замены несовершенных зерен данной фазы более совершенными зернами той же фазы.

Движущей силой первичной рекристаллизации является градиент объемной энергии $\Delta N_{\text{сн}}$. Основным отличительным признаком этого процесса и остальных стадий рекристаллизации — движение большеугловых границ.

Собирательная рекристаллизация — процесс роста одних зерен данной фазы за счет других зерен той же фазы с практически равной объемной энергией и близкими размерами. Движущая сила процесса — неуравновешенность зернограницного натяжения в тройных стыках, градиент протяженности границ в разных зернах и кривизна границ R . Скорость роста зерен при собирательной рекристаллизации заметно ниже, чем при первичной.

Вторичная рекристаллизация — процесс предпочтительного роста отдельных существенно более крупных зерен («центров» вторичной рекристаллизации) с равной объемной энергией за счет других менее крупных (примерно в 5—6 раз) зерен той же фазы. Процесс часто приводит к образованию аномально крупных зерен, в десятки и сотни раз превышающих размеры основной их массы (см. рис. 21.5, з). Поэтому иногда такой процесс называют **процессом аномального роста зерен**. Движущей силой вторичной рекристаллизации являются выигрыш в граничной или поверхностной энергии, неоднородность распределения по границам зерен дисперсных

фаз, градиент размеров соседних зерен ΔD ($\Delta D > 5+6$) или градиент поверхностной энергии $\Delta \sigma$ у зерен, параллельных внешней поверхности образца.

Отличительными признаками вторичной рекристаллизации являются характерный вид распределения зерен по размерам (см. рис. 21.5, ж) и его изменения в ходе процесса. Анализ вида распределения, приведенного на рис. 21.5, ж указывает на то, что вторичная рекристаллизация обязательно сопровождается разнотекстурностью, которая может исчезнуть с завершением этого процесса.

В случае тонких пленок с многокомпонентной текстурой, толщина которых сопоставима с размером зерен, вторичная рекристаллизация обычно происходит со сменой текстуры. Быстрее других растут зерна той текстурной компоненты, у которой атомные плоскости, параллельные поверхности пленки, обладают минимальной поверхностной энергией.

Существенной особенностью рекристаллизации является увеличение при определенных условиях количества вакансий в объеме и границах зерен. На стадии формирования центров первичной рекристаллизации вакансии могут образоваться вследствие аннигиляции дислокаций и общего уменьшения их плотности. На стадиях собирательной и вторичной рекристаллизации мигрирующая граница оставляет за собой вакансии и вакансионные комплексы. Случайные границы окружены не только примесными, но и вакансионными «атмосферами». Отрыв границ от таких атмосфер также оставляет в объеме зерен (позади границ) вакансии. Важнейшим условием проявления этих эффектов является высокая скорость нагрева.

Роль этих «рекристаллизационных вакансий» может быть значительна. Их можно использовать для ускорения объемной диффузии. В пленках, применяемых в оптоэлектронике, они способствуют образованию комплексов «вакансия—примесь» (E -центры и др.), от которых зависят оптические свойства (см. гл. 2). Этот эффект уже используют на практике.

Глава 22

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ, ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ ПЛЕНКИ

Полупроводниковые эпитаксиальные слои, полупроводниковые и металлические поликристаллические пленки, аморфные пленки полупроводников и диэлектриков являются обязательными элементами всех интегральных схем, применяются все шире в микро-, опто- и акустоэлектронике, в силовой полупроводниковой электронике и других областях.

Именно процессы получения в многослойных композициях таких тонких, прежде всего эпитаксиальных слоев и пленок со стабильными свойствами обеспечили возможность прогресса в миниатюризации интегральных схем.

§ 1. Эпитаксиальные слои

Под *эпитаксиальными слоями* понимают монокристаллические слои, ориентированно выращенные на монокристаллических подложках. Атомные плоскости и ряды (направления) в этих слоях продолжают атомные плоскости и ряды подложки. Различают гомо- и гетероэпитаксию¹.

Гомоэпитаксия — это наращивание слоя твердой фазы на подложку той же фазы, но отличающейся содержанием разных примесей по типу создаваемых ими носителей заряда или тех же примесей, но в разной концентрации. Типичный пример — наращивание кремния, легированного бором, на кремний, легированный фосфором.

Гетероэпитаксия — это наращивание слоя твердого вещества на подложку, представляющую собой другое вещество. Типичные примеры — наращивание слоя арсенида галлия на подложку германия или наращивание твердого раствора SiGe на кремний. В последние годы роль гетероэпитаксии в производстве приборов микроэлектроники постоянно возрастает и состав слоев усложняется.

В случае гомоэпитаксии решетки подложки и слоя изоморфны, и межатомные расстояния очень близки: $(\Delta a/a) \cdot 100\% < 5\%$. Индексы плоскостей и направлений в подложке и слое, продолжающих друг друга, совпадают.

При гетероэпитаксии, если подложка и слой изоморфны и параметры решеток различаются не более чем на 10—12 %, индексы сопрягающихся плоскостей и направлений также совпадают. Если же решетки неизоморфны, но параметры сопрягающихся плоскостей отличаются не более чем на 10—12 %, то ориентированность наращивания проявляется в том, что расположение атомов в сопрягающихся плоскостях и направлениях близко, но кристаллографические индексы этих плоскостей и направлений в подложке и слое различны. Характерные примеры гетероэпитаксии приведены в табл. 22.1.

Эпитаксия осуществляется одним из следующих способов.

1. Осаждение из жидких растворов (или расплавов) — так называемая **жидкофазная эпитаксия**.

Ее преимущество — относительно низкая температура и высокая скорость процесса, недостаток — возможная химическая и фазовая неоднородность слоев вследствие явлений ликвации и др., что затрудняет получение эпитаксиальных слоев строго заданного состава.

2. Конденсация из паровой (газовой) фазы в вакууме — **газофазная эпитаксия**. Преимущество — меньшая скорость процесса, позволяющая, однако, точнее управлять толщиной слоя. Недостаток — разная скорость диссоциации различных элементов или молекул в исходной паровой фазе и, следовательно, возможное несоответствие состава эпитаксиального слоя фазовому составу подлож-

¹ Термин «эпитаксия» происходит от греческих слов *epi* (на), *taxio* (упорядоченность).

ки. Отсюда необходимость расчета состава исходной газовой фазы с учетом термодинамических данных для различных молекул или элементов соответственно.

Очень перспективны с этих позиций и производительны методы газофазной эпитаксии, основанные на использовании металлоорганических соединений (МОСГФЭ, в английской транскрипции MOVPE — metalorganic vapor phase epitaxy)¹. Важной особенностью таких технологий является возможность решения одной из основных задач современной газофазной эпитаксии: дальнейшее существенное снижение рабочих температур. При этом уменьшаются вероятности загрязнения вредными примесями, встречных диффузионных процессов, т. е. это реальный путь повышения стабильности технологического цикла создания СБИС и УСБИС².

Важнейшее назначение эпитаксиальных композиций³ — создание резких p – n –переходов, не содержащих областей, в которых данный тип проводимости создан за счет перекompенсации примесью другого знака.

Перечисленные выше новые методы газофазной эпитаксии создают реальные возможности для реализации этих требований.

Таблица 22.1. Кристаллографические индексы сопрягающихся плоскостей и направлений некоторых гетероэпитаксиальных композиций

Слой/подложка		Индексы сопрягающихся плоскостей и направлений	
Состав	Тип решетки	Слой	Подложка
Si/ α -Al ₂ O ₃ GaN/ α -Al ₂ O ₃	Алмаз/Гексагональная Сфалерит/Гексагональная	{111} <112>	{0001} <12 $\bar{3}$ 0>
		{001} <110>	{1012} <2 $\bar{2}$ 01>
		{111} <110>	{1 $\bar{1}$ 24} <1 $\bar{1}$ 00>
GaAs/Ge Au/NaCl	Сфалерит/Алмаз ГЦК/NaCl	{511} <011>	{111} <011>
		{100} <011>	{100} <011>
		{111} <011>	{100} <011>
AlGaN/ZnGaN/GaN	Сапфир	{111} <112>	{0001} <12 $\bar{3}$ 0>

¹ Металлоорганическими соединениями называют такие молекулы соединения, которые содержат какой-либо металл, непосредственно связанный с атомом углерода, т. е. имеется связь $Me-C$.

² Р. Х. Акчури // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 1999. № 2. С. 4–12.

³ Специалисты в области полупроводниковых приборов и интегральных схем пользуются чаще термином «эпитаксиальная структура», понимая под ней строение конкретного устройства, последовательность чередования в нем разных слоев. Вместе с тем, термин «структура» более широко используют в литературе, в том числе и посвященной полупроводникам, для описания атомного строения разных фаз и реальных материалов. Поэтому авторам более точным представляется термин «эпитаксиальная композиция».

Гетероэпитаксиальные композиции позволяют создать гетеропереходы с особым характером зонной структуры. Большой интерес представляют гетеропереходы на основе соединений $A^{III}B^V$ и твердых растворов на их основе, используемых, например, в инжекционных лазерах, фотоприемниках излучений с широкой областью спектральной чувствительности, в устройствах магнитной памяти, различного типа диодах. За работы в этой области академик Российской академии наук Ж. И. Алферов удостоен в 2000 г. Нобелевской премии.

Диэлектрические и металлические пленки. Диэлектрические пленки, как правило, аморфны. Основным методом их получения является преимущественно диффузия в диэлектрики кислорода и азота из газовой фазы. При этом пленки необходимых соединений получают методом реактивной диффузии (см. гл. 16). Металлические пленки производят осаждением из молекулярных пучков в вакууме; они поликристаллически.

§ 2. Механизм и кинетика формирования слоев и пленок

Механизм и кинетика формирования слоев и пленок во всех процессах кристаллизации, кроме тех, которые связаны с реактивной диффузией, зависят от образования зародышей новой фазы и их роста. Поскольку кристаллизация идет на подложке, процесс носит характер гетерогенного превращения, и скорость его тем больше, чем меньше энергия границы разде-

ла между подложкой и зародышем слоя $\sigma_{п-с}$ и чем больше степень пересыщения газовой фазы

$$\Delta P = \frac{P_{г.ф} - P_0}{P_0},$$

где $P_{г.ф}$ — фактическая упругость (давление) газовой фазы; P_0 — упругость (давление) газа, насыщающего пространство над подложкой, при данной ее температуре.

Размер критического зародыша и работа его образования обратно пропорциональны ΔP и прямо пропорциональны $\sigma_{п-с}$ (см. гл. 18).

При гомоэпитаксии $\sigma_{п-с}$ близка к нулю и работа минимальна. При гетероэпитаксии она тем меньше, чем ближе кристаллогеометрическое сходство в расположении атомов, находящихся в сопрягающихся плоскостях подложки и слоя, и сильнее адгезия между ними.

Под **свободной энергией адгезии** $F_{адг}$ понимают уменьшение свободной поверхностной энергии, приходящейся на 1 см² адгезионного слоя. В условиях обратимого изотермического процесса $F_{адг}$ равна работе адгезионного отрыва $W_{адг}$ (с обратным знаком):

$$-F_{адг} = W_{адг} = \sigma_{п-с} - \sigma_{п-г} - \sigma_{с-г}, \quad (22.1)$$

где σ — поверхностная энергия; индексы «п», «с», «г» — подложка, слой и газ соответственно.

Из этого следует, что чем сильнее адгезия, тем меньше работа образования зародыша. Такое же влияние оказывает и **адсорбция** — концентрирование вещества из газовой или жидкой фазы на поверхности твердого тела.

Атомный механизм образования слоев и пленок включает несколько последовательных этапов.

1. **Доставка материала на поверхность подложки.** Скорость доставки определяется степенью пересыщения газовой фазы, которая зависит помимо концентрации еще и от температуры подложки $T_{пл}$. При том же составе газовой фазы степень ее пересыщения тем больше, чем ниже $T_{пл}$.

2. **Адсорбция осаждаемых атомов на поверхности подложки (аккомодация).** Она тем

сильнее, чем прочнее химическая связь между атомами подложки и слоя. Коэффициент аккомодации («прилипания») $\alpha_{ак}$ равен

$$\alpha_{ак} = \frac{E_{адс} - E_1}{E_{п} - E_1}, \quad (22.2)$$

где E_1 — энергия атомов, поступающих на подложку из газовой фазы; $E_{адс}$, $E_{п}$ — энергия атомов в адсорбированном слое и в подложке соответственно.

Коэффициент аккомодации можно определить также как отношение $\alpha_{ак} = (N - n)/N$, где N — число атомов, осаждаемых на подложку в единицу времени; n — число атомов, десорбированных (реиспарившихся) за то же время.

При температуре подложки $T_{п} \ll T_{пл}$ значение $\alpha_{ак} \rightarrow 1$. «Свежеконденсированные» (адсорбированные) атомы образуют двухмерный поверхностный слой, характеризующийся высокой подвижностью атомов и во многом сходный с жидкой фазой.

3. **Поверхностная диффузия и десорбция.** Чем выше энергия активации поверхностной диффузии $Q_{пд}$, тем меньше вероятность встречи адсорбированного атома с другими для образования зародыша или с центром захвата и больше вероятность десорбции.

4. **Флуктуационное образование центров новой фазы (слоя).** Это нормальный рост или захват адсорбированных атомов имеющимися на поверхности центрами захвата (шероховатостями и др.). С учетом сказанного скорость образования этих центров можно представить как

$$n \approx \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_{адс} + E_{дес} - Q_{пд}}{T_{п}}\right), \quad (22.3)$$

где ΔF^* — изменение свободной энергии адсорбции; $E_{адс}$ — выделяющаяся теплота адсорбции; $E_{дес}$ — затрачиваемая теплота десорбции.

Первый экспоненциальный множитель в выражении (22.3) учитывает роль термодинамического фактора, второй — кинетического.

5. **Рост новых центров с образованием в начале островкового слоя (пленки) и последующее слияние островков в сплошной слой (пленку).** Получение слоев и пленок идет в

термодинамически неравновесных условиях, когда большую роль играют отмеченные выше факторы. В зависимости от вклада этих кинетических факторов образующиеся слои могут быть эпитаксиальными (монокристаллическими), поликристаллическими или аморфными (рис. 22.1).



Рис. 22.1. Влияние кинетических условий получения на структурное состояние слоев и пленок. V_{∞} — скорость осаждения

Температуру, выше которой слои получают эпитаксиальными, называют **температурой эпитаксии** $T_{\text{эп}}$. Чем выше скорость осаждения и ниже температура подложки (больше переохлаждение), тем вероятнее переход «эпитаксиальные слои → поликристаллические текстурованные пленки → поликристаллические нетекстурованные пленки → аморфные пленки».

На вероятности получения аморфных пленок резко сказывается природа осаждаемого вещества. Аморфное состояние достигается значительно легче (при меньших переохлаждениях) в пленках веществ с ковалентной (направленной) или ионно-ковалентной связью. Для получения аморфных металлических пленок нужны огромные скорости охлаждения (тысячи градусов в секунду).

§ 3. Дефектообразование в эпитаксиальных слоях

Эпитаксиальные слои, как правило, содержат структурные несовершенства разных типов (кроме микродефектов). Концентрация и типы таких дефектов обусловлены большим числом факторов. Одни из них, как уже упоминалось, зависят от величины адгезии. При хорошей адгезии, благоприятствующей наращиванию, механизм процесса (механизм

Франка—Ван-дер-Мерве) отличается хорошим смачиванием подложки осаждаемым веществом. Работа образования зародышей при этом невелика, и уже на начальных стадиях наращивания пленка получается сплошной. Подобный случай характерен для гомоэпитаксии изоморфных веществ с близкими межатомными расстояниями. В ходе такого процесса происходит наиболее полное ориентированное согласование решеток эпитаксиального слоя и подложки.

Вследствие хорошей адгезии межатомные расстояния в атомных плоскостях слоя и подложки, примыкающих к границе раздела, оказываются практически одинаковыми, хотя в свободном состоянии они несколько различаются. В результате атомные плоскости слоя, параллельные подложке и прилегающие к ней, растянуты либо сжаты (в зависимости от соотношения параметров решетки подложки a_n и слоя a_c : $\Delta a = a_n - a_c$), а в плоскостях, перпендикулярных к подложке, наоборот, сжаты либо растянуты.

Эпитаксиальный слой, в котором за счет упругих напряжений межатомные расстояния совпадают с расстояниями в подложке, принято называть **псевдоморфным**. Напряжения в псевдоморфном слое могут вызвать изгиб эпитаксиальной композиции¹.

Если толщина псевдоморфного слоя равна h , то упругая энергия $E_{\text{пм}}$ в нем на единицу поверхности в первом приближении равна

$$E_{\text{пм}} = \frac{Gh}{2} \left(\frac{\Delta a}{a_n} \right)^2, \quad (22.4)$$

где G — модуль сдвига.

Отсюда $E_{\text{пм}}$ тем больше, чем больше h .

В результате нарастающий слой остается псевдоморфным до тех пор, пока его толщина не достигнет величины, при которой упругая энергия слоя превысит сопротивление сдвигу, и не произойдет частичная релаксация этих упругих напряжений с образованием дислокаций несоответствия (рис. 22.2). Эту толщину называют **критической** $h_{\text{кр}}$ (см. рис. 22.3) и она является одной из важных характеристик эпитаксиальных композиций.

¹ Для упрощения ниже рассматриваются только двухслойные композиции «подложка—слой».

Суммарную энергию дислокаций несоответствия $E_{\text{дн}}$ на единицу поверхности можно выразить как

$$E_{\text{дн}} = 2\gamma_{\text{д}} \frac{\Delta a}{a_{\text{п}}^2}, \quad (22.5)$$

где $\gamma_{\text{д}}$ — удельная линейная энергия дислокаций, равная $Gb^2/2$; b — вектор Бюргерса.

Значение $h_{\text{кр}}$ может быть найдено из равенства

$$\frac{1}{2} G h_{\text{кр}} \left(\frac{\Delta a}{a_{\text{п}}} \right)^2 = 2 \frac{G b^2}{8} \frac{\Delta a}{a_{\text{п}}^2}. \quad (22.6)$$

Откуда, принимая $b \equiv a$,

$$h_{\text{кр}} = \frac{a_{\text{п}}^2}{2\Delta a}. \quad (22.7)$$

Количественная оценка для $\Delta a/a_{\text{п}}$, равных 10^{-3} и $2 \cdot 10^{-2}$, дает значения $h_{\text{кр}}$, составляющие 100 и 50 нм соответственно.

Таким образом, основной причиной образования дефектов в эпитаксиальных композициях являются упругие макронапряжения, которые, в свою очередь, обусловлены различием:

1) межатомных расстояний в сопрягающихся плоскостях подложки и слоя $\Delta d/d$ (для гомоэпитаксии $\Delta d/d = \Delta a/a$) — это случай **напряжений несоответствия** $\sigma_{\Delta a}$;

2) коэффициентов термического расширения подложки и слоя $\Delta \alpha$ — это **термические напряжения** $\sigma_{\Delta \alpha}$.

В очень тонких слоях напряжения могут быть вызваны также силами поверхностного натяжения.

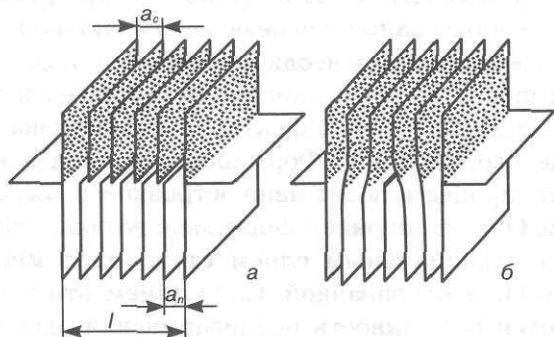


Рис. 22.2. Образование дислокаций несоответствия: а — до релаксации напряжений (образования дислокаций); б — после этого

При определенных условиях часть напряжений может релаксировать с образованием дислокаций несоответствия, а остаточные напряжения определяют упругий изгиб композиции.

В случае гомоэпитаксии основным источником образования напряжений несоответствия является различие в концентрации примесей в слое и подложке. Для разных гомоструктур напряжения несоответствия могут существенно различаться в зависимости от $\Delta a/a$ ($\Delta d/d$). Минимальные значения $\Delta a/a$ обычно не превышают значений $(2-4) \cdot 10^{-4}$. В гетероструктурах значения $\Delta d/d$ могут составлять единицы процентов, а напряжения превышать предел прочности наиболее слабого материала.

В случае гетероэпитаксии, как и в случае многослойных композиций, проявляется еще роль различия механических свойств разных слоев подложки.

Так как напряжения несоответствия возникают непосредственно в процессе получения композиций, т. е. при максимальной температуре процесса, то и релаксация с образованием дислокаций может реализоваться непосредственно в процессе получения композиций.

Термические напряжения образуются в процессе охлаждения композиции от температуры выращивания или при нагревах и охлаждениях при последующих технологических операциях. Роль термических напряжений и вероятность их релаксации значительно меньше, чем напряжений несоответствия.

Таким образом, хотя при определенных условиях $\sigma_{\Delta a}$ и $\sigma_{\Delta \alpha}$ могут суммироваться

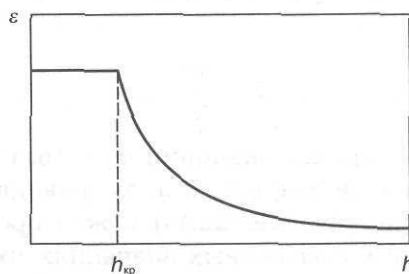


Рис. 22.3. Уменьшение упругой деформации (ϵ) эпитаксиального слоя при толщине слоя больше критической ($h_{\text{кр}}$) и образовании дислокаций несоответствия

(см. гл. 20), основной причиной релаксации напряжений с образованием дислокаций являются напряжения несоответствия, т. е. значения $\Delta a/a$ ($\Delta d/d$).

Образование дислокаций несоответствия начинается, как правило, с торцов пленки. **Линейную плотность дислокаций** несоответствия (т. е. число дислокаций на единицу длины) можно легко определить из следующих соображений.

Если совместить атомные плоскости соприлегающих решеток слоя и подложки, перпендикулярные к поверхности подложки, то плоскости, заключенные между ними, образуют нониус (рис. 22.2). На расстоянии L уложатся L/a_n плоскостей подложки и L/a_c плоскостей эпитаксиального слоя. Если $a_n < a_c$, то полностью совпадать будут плоскости, отстоящие друг от друга на расстояние не больше, чем $L/a_n = L/a_c + l$; если $a_n > a_c$, то $L/a_n = L/a_c - l$.

Максимальное уменьшение энергии при релаксации напряжений с образованием дислокаций несоответствия происходит, когда атомные плоскости подложки и слоя будут продолжать друг друга, а одна плоскость подложки (или слоя) окажется оборванной (см. рис. 22.2, б), т. е. образует дислокацию несоответствия. Тогда линейная плотность дислокаций несоответствия $1/L$ определяется из $L/a_n - L/a_c = l$, откуда

$$\frac{1}{L} = \frac{\Delta a}{a_n a_c}. \quad (22.8)$$

В эпитаксиальных композициях можно принять $a_n \cong a_c$. Тогда $1/L = \Delta a/a^2$, а расстояние между соседними дислокациями несоответствия при указанном выше условии составит

$$L = \frac{a^2}{\Delta a}. \quad (22.9)$$

При оценке значений $1/L$ (или L) для широко используемых полупроводниковых материалов (Si, Ge, GaAs) можно пренебречь разницей в абсолютных значениях их периодов решетки, приняв их равными 0,35 нм. Тогда связь между значениями несоответствия $\Delta a/a$ для разных эпитаксиальных композиций и

расстоянием между дислокациями несоответствия L будет следующей:

$\Delta a/a$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
L , нм	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^1$	$2 \cdot 10^0$

Чтобы предотвратить изгиб композиций и образование дислокаций несоответствия, можно использовать несколько приемов.

Один из них заключается в растворении в материале эпитаксиального слоя изовалентных примесей, атомный радиус которых компенсирует величину Δa . Такие твердые растворы принято называть **изопериодными**. Типичной парой, образующей гетеропереход с малым несоответствием, является эпитаксиальный слой $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ на подложке GaAs.

Другой эффективный прием — создание плавного градиента концентрации примеси в эпитаксиальном слое, в направлении нормали к подложке.

В случае гомоэпитаксии положительный эффект может быть достигнут также уменьшением толщины подложки. При соответствующем подборе соотношений между толщиной подложки и слоя максимум напряжений, а при их релаксации и максимум плотности дислокаций располагаются в подложке, а не в слое (см. гл. 20).

Если адгезия между атомами подложки и слоя слаба (плохая смачиваемость), то работа образования зародыша на подложке становится большой и может даже приблизиться к работе гетерогенного зародышеобразования. При этом реализуется механизм Фольмера—Вебера.

В этом случае на начальные стадии зародышеобразования в слое особенно сильно влияют всякого рода неоднородности на подложке: шероховатости, скопления примесей и точечных дефектов, дефекты упаковки, локальные слои оксидов. Формирование слоя в начале процесса носит явно островковый характер. Ориентационная связь между подложкой и эпитаксиальным слоем становится менее четкой и однозначной. Следствием этого является возможность реализации для одной и той же пары «подложка — эпитаксиальный слой» не одного, а нескольких ориентацион-

ных соотношений. Причем, какое из них реализуется при данных конкретных условиях, зависит от этих условий. Это может быть проиллюстрировано данными для гетероэпитаксиальных композиций $\text{Si}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Au/NaCl , приведенными в табл. 22.1.

Механизм Фольмера—Вебера характерен для слоев металлов с ГЦК решеткой (Au, Ag, Cu, Al, Ni) на подложках из щелочно-галогидных кристаллов. Часто на плоскость {100} этих кристаллов металлы с ГЦК решеткой осаждаются наиболее плотноупакованной плоскостью {111}. При еще больших скоростях осаждения этих же металлов на аморфные подложки формируются поликристаллические пленки с аксиальной текстурой {111}, что объясняется слабой адгезией слоя и подложки, т. е. тем, что в этих плоскостях связи атомов металла между собой сильнее их связей с атомами подложки.

Таким образом, при реализации механизма Фольмера—Вебера роль условий осаждения — T_n , степени пересыщения, состояния поверхности и др. — важнее, чем при сильной адгезии (механизме Франка—Ван-дер-Мерве).

При островковом характере начальных стадий формирования слоев сопряжение отдельных эпитаксиальных островков с подложкой также осуществляется с помощью дислокаций несоответствия. Кроме того, срастание островков вследствие их некоторой взаимной разориентации, наследуемой из неоднородностей подложки, приводит к образованию в местах их стыковки отдельных дислокаций, а чаще малоугловых дислокационных границ и стенок, двойниковых границ.

Помимо дислокаций несоответствия и термических дислокаций, важное значение имеют дислокации и другие структурные дефекты, содержащиеся в подложке. При определенных условиях (малые $\sigma_{\Delta\alpha}$ и $\sigma_{\Delta\beta}$) дислокации, прорастающие в слой из подложки, — **ростовые дислокации** — могут оказаться основным типом дислокаций в слое.

В реальных условиях эпитаксиального наращивания распространенным механизмом является скольжение дислокаций, наследуемых растущим слоем из подложки. Под влия-

нием напряжений несоответствия эти дислокации изгибаются и часть дислокационной линии оказывается в плоскости границы, играя роль дислокации несоответствия.

Рассмотренный механизм может быть использован для получения практически бездислокационных слоев на подложках с достаточно высокой плотностью дислокаций. При определенным образом подобранных толщинах слоев движущиеся в них дислокации, достигая края образца, выводятся из эпитаксиальной композиции.

При выращивании многослойных композиций из тонких слоев ($h \ll h_{кр}$) даже при сравнительно больших несоответствиях ($\Delta a/a$) решеток контактирующих слоев генерации дислокаций на границах не происходит (**явление псевдоморфизма**). Композиция оказывается упруго напряженной, при этом может изменяться зонная структура слоев. Такого типа многослойные композиции из сверхтонких псевдоморфных слоев, не содержащие дислокаций несоответствия, представляют собой новый класс полупроводниковых материалов — **сверхрешетки на основе напряженных слоев**, свойства которых можно широко изменять, варьируя состав и толщину слоев.

Помимо упругих напряжений и дислокаций, важнейшим видом структурных несовершенств в эпитаксиальных слоях являются точечные дефекты и фоновые примеси.

Источники точечных дефектов весьма многообразны, особенно при повышенных температурах процесса, ускоряющих диффузию. Вредные примеси (преимущественно металлы) попадают из аппаратуры, газовой фазы при недостаточной ее чистоте. Отсюда вытекает важнейшее требование — снижение температуры процесса. В эпитаксиальных композициях полупроводниковых соединений основной источник точечных дефектов — отклонение состава от стехиометрического. Существенную роль играют также точечные дефекты и примеси, проникающие диффузионным путем из монокристаллических подложек в процессе наращивания, так называемое **автолегирование**. Последнее происходит при помо-, но главным образом при гетероэпитак-

сии. Наличие дислокаций ускоряет этот процесс. Попадание таких дефектов в активную область приборов, например оптоэлектронных, изменяет параметры приборов.

Типичным примером автолегирования при гетероэпитаксии является эпитаксия кремния на сапфире ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), в ходе которой слои кремния легируются алюминием и отчасти кислородом из сапфировой подложки. Причем в этом, как и в других случаях автолегирования, оно реализуется как диффузией непосредственно через границу «подложка — эпитаксиальный слой», так и из обратной стороны подложки переходом летучих компонентов подложки в газовую фазу и осаждением из газовой фазы в эпитаксиальный слой.

В гетерограницах разных гетерокомпозиций химический состав и концентрация собственных точечных дефектов разных слоев часто существенно отличаются друг от друга. В результате возникает встречная диффузия, образуются вакансии, межузельные атомы, увеличивается толщина переходных слоев, изменяется положение p — n -перехода.

Упомянутая выше МОС-гидридная эпитаксия создает возможность внедрения гетероструктур на основе твердых растворов $\text{Si}_x\text{Ge}_{x-1}$ (где x может составлять десятки атомных процентов) с широкой вариацией зонной структуры (ширины запрещенной зоны). Это позволяет создавать сверхбыстродействующие транзисторы на основе гетеропереходов $\text{Si}(\text{Ge})/\text{Si}$. Плотность дислокаций в активной области эпитаксиальных композиций для высококачественных транзисторов не должна превышать 10^4 — 10^5 см^{-2} . Важной особенностью гетероструктур $\text{Si}(\text{Ge})/\text{Si}$ является малая критическая толщина $h_{\text{кр}}$, превышение которой вызывает образование дислокаций несоответствия. Так, при выращивании на Si -подложках эпитаксиальных слоев $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$ значение $h_{\text{кр}} = 10,0$ нм. Для получения нужной плотности дислокаций в этом и других случаях используют выращивание различных буферных слоев между подложкой и рабочим эпитаксиальным слоем.

Осаждение из молекулярных пучков, в частности, металлоорганических соединений в сочетании с ионной имплантацией необходимых примесей лазерным или импульсным радиационным воздействием (взамен длительных высокотемпературных отжигов) позволяют в едином технологическом цикле обеспечить переход микроэлектроники на низкоразмерные (субмикронные), а в перспективе и наноразмерные толщины слоев гомо- и гетерокомпозиций, а размеры отдельных элементов структуры довести до соответствующих множественным квантовым ямам.

Важной особенностью эпитаксиальных композиций является также наличие **переходного слоя** между подложкой и эпитаксиальным слоем. Этот слой не следует смешивать с псевдоморфным. Переходный слой отличается, главным образом, химическим составом и связан с взаимопроникновением (встречной диффузией) основных компонентов прилегающих слоев подложки и эпитаксиального слоя.

Термокомпрессионный метод прямого соединения полупроводниковых пластин. Описанные выше методы получения эпитаксиальных и вообще многослойных композиций обладают рядом недостатков: необходимость использования вредных токсичных веществ, высокие себестоимость и энергоемкость. Метод не позволяет получать многослойные композиции, особенно сложной формы, и др. В 1960—1970-е гг. был предложен новый метод получения многослойных композиций путем прямого соединения (под давлением при повышенных температурах) пластин одного типа проводимости. При этом пластины должны обладать структурным соответствием. Разориентировка друг относительно друга не должна превышать $0,5^\circ$. Переход от одной решетки к другой после высокотемпературного отжига должен практически быть неотличим. Этот метод был назван SDB-методом (Silikon direct bonding) и уже получил промышленное применение. Наиболее широко он используется при производстве кремниевых композиций для силовой электроники и СБИС¹ для микроэлектроники.

¹ Енишерлова К. Л. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2000. № 4. С. 4—9; Мильвидский М. Г. // Там же. 2000. № 1. С. 4—14.

Сущность метода сводится к следующему. В непосредственный контакт приводится при комнатной температуре пара пластин, соприкасающиеся поверхности которых доведены до зеркального блеска (шероховатость не более 10—20 нм). Рабочая пластина должна быть утонена до нужной толщины механическим или химическим способом. Наибольшую сложность составляет разработка процесса прочного сцепления пластин и подбор веществ, обеспечивающих такое сцепление.

Одним из первых был опробован способ непосредственного высокотемпературного соединения кремниевых пластин через окисный слой, нанесенный на одну из сцепляемых поверхностей. Сцепление осуществлялось встречной диффузией атомов кремния и кислорода, однако прочность сцепления не была достаточно высока.

Коэффициент, учитывающий сплошность контакта, равен отношению площади, на которой произошло соединение без пузырей (S_a), к общей площади пластины (S_o):

$$K = \frac{S_a}{S_o}.$$

Сейчас в помещении высокого (1000) класса чистоты удается достичь коэффициента $K = 0,95 \pm 0,88$.

Позднее было установлено, что эффективное начальное сцепление поверхностей кремниевых пластин может быть получено за счет ионных гидроксильных групп, адсорбированных на поверхности естественного окисла кремния. При высокотемпературной обработке давлением имеет место диффузия кремния к границе и кислорода в объем пластин. Энергия границы раздела достигает при этом значений $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ Дж/см.

Экспериментально прочность соединения проверяется испытаниями на разрыв расклиниванием с помощью специального ножа.

К недостаткам метода относится наличие «пузырей» на границе соединения, вызванных разными причинами: пылевыми частицами и др. В результате электрофизические параметры границы раздела слоев не стабильны.

Однако необходимо отметить, что обобщающих данных очень мало.

Менее удачно, чем для кремния, метод прямого соединения пластин разработан для полупроводниковых соединений. Главная причина — появление дополнительных усложняющих факторов, важнейший из которых — возникновение упругих напряжений при высокотемпературной обработке из-за различия в КТР подложки и рабочего слоя. Использование более тонких пластин соединения, в частности GaAs, несколько ослабляет эти недостатки. К положительным моментам, стимулирующим применение SDB-метода для соединений, относится то, что они позволяют увеличить быстродействие СБИС, повысить их радиационную стойкость. Весьма эффективным должно быть изготовление диэлектрических изолированных диодных матриц в КНЦ, приборах сенсорной техники (датчики давлений, микромеханические датчики и др.). Наиболее перспективен метод для создания трехмерных структур.

Все это, с учетом того, что метод SDB сулит существенное снижение стоимости приборов и схем, дает основание считать, что данный метод найдет широкое применение в микроэлектронике.

§ 4. Поликристаллические пленки полупроводников

Атомный механизм начальных стадий формирования поликристаллических пленок, в общем, подобен описанному выше. Отличие заключается в том, что процесс протекает в условиях, более далеких от термодинамически равновесных, чем это происходит при получении эпитаксиальных слоев (выше скорость доставки, больше степень пересыщения газовой фазы, больше переохлаждение, т. е. ниже температура подложки T_n).

С понижением T_n и возрастанием скорости осаждения увеличивается число зародышей. Их ориентировка оказывается не связанной с ориентировкой подложки тем больше, чем слабее адгезия. При этом уменьшается средний размер зерна, растет количество точечных дефектов в границах зерен и число двойников в пленках материалов с низкой энергией дефектов упаковки (медь, кремний и др.).

В результате слои пленок, непосредственно примыкающие к подложке при низких T_n , как правило, получаются мелкозернистыми и практически бестекстурными.

По мере увеличения толщины пленок все отчетливее становится столбчатая форма зерен и их текстурованность (рис. 22.4). Тип возникающей текстуры зависит от природы материала и условий получения пленок, температуры и степени пересыщения газовой фазы. Зерна при осаждении растут преимущественно в направлении нормали к подложке (максимального теплоотвода), но скорость роста зерен разной ориентировки различна. Зерна определенных ориентировок растут быстрее других и «выклинивают» последние.



Рис. 22.4. Столбчатая форма зерен текстурованных поликристаллических пленок кремния

Преимущественный рост зерен определенных ориентировок можно объяснить несколькими причинами: термодинамическими (градиент объемной или поверхностной энергии) и кинетическими (разная степень шероховатости внешних слоев, вероятность двойникования и др.).

Текстура¹ пленок чаще бывает многокомпонентной при преобладающей доле какой-либо или каких-либо из компонент. Субструктура зерен, относящихся к различным текстурным компонентам, различна, что также

существенно влияет на характер изменений текстуры при отжиге пленок.

Вследствие очень неравновесных условий образования пленок часто они получаются фазово-метастабильными.

Поликристаллические пленки, как и эпитаксиальные слои, возникают в макронапряженном состоянии. Но из того факта, что ориентационная связь между подложкой и пленкой слаба или отсутствует, следует, что несоответствие периодов решетки не может играть сколько-нибудь существенной роли в возникновении макронапряжений. Основная роль принадлежит различиям в коэффициентах термического расширения $\Delta\alpha$, особенно у пленок анизотропных материалов. Известное влияние может оказать наличие и неоднородное распределение по толщине пленки легирующих и неконтролируемых примесей.

Существенные изменения совершаются в поликристаллических пленках при их нагреве. Наиболее важны изменения, связанные с рекристаллизацией, в ходе которой одновременно релаксируют и макронапряжения.

В зависимости от особенностей исходной структуры рекристаллизация в пленках может носить характер первичной, собирательной или вторичной; первичная и вторичная, как правило, сопровождаются изменением текстуры. В ряде случаев именно по изменению текстуры судят о начале и движущих силах рекристаллизации.

В каждом материале структура поликристаллических пленок имеет свои особенности в состоянии после получения и после нагрева. В рамках учебника можно лишь рассмотреть характерные и практически важные примеры: особенности структуры и свойств поликристаллических пленок кремния, соединений $A^{IV}B^{VI}$ и некоторых металлов.

Поликристаллические пленки кремния (ППК). Наиболее распространенный способ получения ППК — осаждение кремния из газовой фазы, состоящей из газа-носителя (водорода, азота, аргона, гелия) и одного из кремнийсодержащих соединений: моносилана (SiH_4) или хлорсилана ($SiCl_4$) и др. Основными факторами, определяющими скорость процес-

¹ См. гл. 21.

са и тип текстуры на разных стадиях, являются температура и степень пересыщения газовой фазы (рис. 22.5).

Для получения тонких пленок (до ~2 мкм) осаждение ведут из моносилана при $T_n = 860+920$ °С. Поликристаллическими пленки кремния получают при $T_n \geq 580$ °С, при $T_n < 580$ °С они аморфны. Для получения толстых пленок (до ~200 мкм) осаждение ведут из хлорсиланов при $T_n = 1050+1250$ °С.

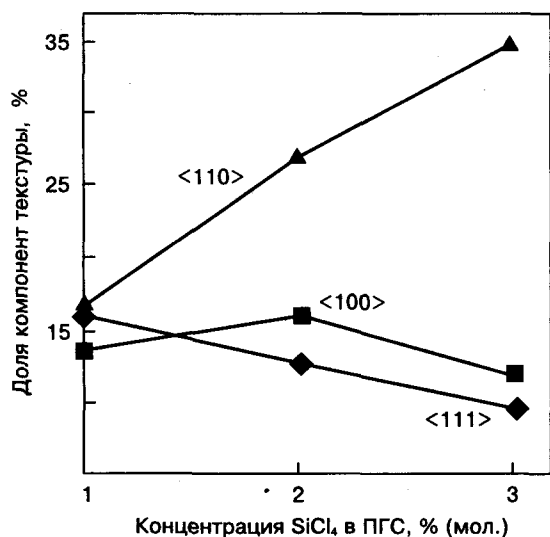


Рис. 22.5. Влияние температуры и пересыщения паровой фазы на долю разных текстурных компонент по толщине пленок кремния

Оба метода обеспечивают высокую скорость кристаллизации ППК. При моносилановом методе это создается большим переохлаждением (более низкой T_n), а в хлорсилановом — значительно большим пересыщением газовой фазы. В пределах каждого метода скорость процесса зарождения убывает с повышением температуры.

Первые формирующиеся слои ППК бесструктурны, а при низких T_n (580—620 °С) очень мелкозернисты (значения d составляют десятки нанометров). С увеличением толщины пленки зерна растут в направлении нормали к подложке, принимают столбчатую форму (см. рис. 22.4) и укрупняются тем сильнее, чем выше T_n . С повышением T_n от 620 до 1250 °С размер зерен возрастает от ~0,4 до ~4,0 мкм. Одновременно по мере увеличения толщины плен-

ки в них появляется и усиливается аксиальная текстура. При больших скоростях осаждения формируется преимущественно текстура <110> и значительно более слабая компонента <111>. При малой скорости осаждения и относительно высокой T_n (моносилановый метод, $T_n = 920$ °С) преимущественными становятся более равновесные ориентировки <100> и <111>, обладающие меньшей энергией. Существенно различаются и характеристики субструктуры зерен, принадлежащих разным текстурным компонентам. Зерна <110> содержат очень большое количество двойников, средний размер которых увеличивается с повышением T_n от 0,01 ($T_n = 620$ °С) до 0,20 мкм ($T_n = 1250$ °С). Количество двойников в зернах <111> гораздо меньше.

Двойники второго порядка зерен <111> имеют ориентировку <110>. Их особенностью является наличие в торцевой части так называемых входящих углов (между плоскостями <111> в двойнике), которые обладают очень высокой скоростью миграции, что и обеспечивает преимущественное развитие двойниковых областей с ориентировкой <110>.

В зернах <100> практически отсутствуют двойники, но отмечаются наличие кислородсодержащих включений типа SiO_x и повышенная плотность дислокаций вокруг них. Можно предположить, что кислород адсорбируется на плоскостях {100} и, понижая их поверхностную энергию, способствует преимущественному росту зерен <100>. Что касается двойников, то, видимо, ориентировка зерен {100} неблагоприятна для реализации двойникования.

Основное отличие рекристаллизационного отжига пленок от рекристаллизации в деформированных объемных материалах связано со стадией первичной рекристаллизации. В пленках центрами первичной рекристаллизации становятся отдельные, более совершенные зерна или области внутри зерен, возникшие при осаждении пленок. Растут они за счет окружающих менее совершенных зерен, содержащих повышенную плотность двойников. Поэтому следует рассматривать эту стадию, как стадию первичной рекристаллизации.

Превращению некоторых зерен в центры рекристаллизации и началу миграции их гра-

ниц в сторону менее совершенных зерен часто предшествует инкубационный период, связанный с уменьшением плотности двойников вследствие отрыва торцевой границы двойников от большеугловых границ и исчезновения двойников миграцией вспять этих торцевых границ, образованных двойникующими дислокациями (см. рис. 13.25).

Более совершенными в осажденных пленках являются зерна $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Этим обусловлены исчезновение к концу первичной рекристаллизации текстуры $\langle 110 \rangle$ и замена ее текстурой $\langle 111 \rangle$, а в пленках, состоявших из $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, ослаблением компоненты текстуры $\langle 110 \rangle$ за счет $\langle 100 \rangle$. Столбчатая структура заменяется при этом полиэдрической.

По завершении первичной развивается собирательная рекристаллизация: идут укрупнение зерен и установление более равновесных границ и тройных стыков.

Экспериментально такой процесс отмечен в пленках йодистого цезия ($A^I B^{VII}$), где при травлении видно положение границ до и после отжига, а также отчетливая миграция границ в сторону установления 120° -ных стыков (рис. 22.6). В пленках с преимущественной текстурой $\langle 111 \rangle$ смены текстуры не происходит. При нагреве до 1200°C и выше из-за отсутствия заметного градиента структурных несовершенств зерна лишь несколько укрупняются.

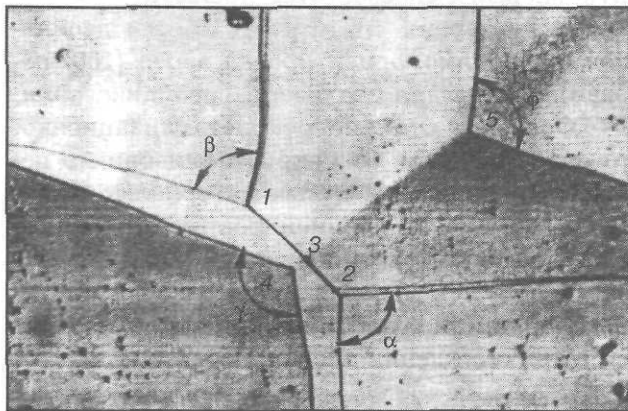


Рис. 22.6. Один из возможных механизмов превращения неравновесных тройных стыков зерен (1, 2) с углами $\beta = 80^\circ$ (1) и $\alpha = 90^\circ$ (2). При встречной миграции стыков 1, 2 в точке 3 возникает четвертый стык, распадающийся на два тройных, превращающихся при миграции в равновесные (4, 5) с углами γ (4) и ϕ (5)

Изучение влияния легирования показало, что как диффузионное легирование, так и в еще большей мере ионная имплантация донорной примеси понижают температуру начала рекристаллизации, что хорошо объясняется повышением концентрации вакансий при таком легировании. Легирование акцепторной примесью (бором) замедляет рост зерен. Примеси никогда не ведут себя как в металлах, в которых примесь всегда тормозит рекристаллизацию.

Начало рекристаллизации сопровождается изменением электрофизических свойств. В частности, в ППК при этом понижается поверхностное сопротивление, что важно для ППК в МОП-структурах.

Наибольший интерес представляет изучение влияния кислорода на структуру ППК, поскольку кислород практически всегда присутствует в пленках кремния. Источником кислорода в пленках являются атмосфера отжига и изолирующие слои SiO_2 . Кислородные включения резко повышают термическую стабильность пленок, особенно аморфных (см. ниже).

Поликристаллические пленки CdSe ($A^{II}B^{VI}$). Пленки CdSe используют в оптоэлектронике в качестве активных элементов видиконов. После осаждения и рекристаллизации они обладают хорошими фотолюминесцентными свойствами, темновым сопротивлением, кратностью ($\rho_{\text{темн}}/\rho_{\text{светл}}$).

Пленки CdSe толщиной 2,0 мкм, полученные вакуумным напылением на подложки из поликристаллического SnO_2 и аморфных стекол при $T_n = 250^\circ\text{C}$, обладают текстурой и поликристаллической структурой с размером зерен 70—90 нм; они могут быть в двухфазном состоянии: содержать зерна обеих полимерных модификаций — гексагональную $\alpha\text{-CdSe}$ и кубическую метастабильную $\beta\text{-CdSe}$. Текстура таких пленок базисная, аксиальная, соответствующая минимуму поверхностной энергии: $\{0001\}$ в фазе $\alpha\text{-CdSe}$ и $\{111\}$ в фазе $\beta\text{-CdSe}$. Характер подложки не влияет на тип текстуры, но сказывается на ее рассеянии. Оно больше у пленок, нанесенных на SnO_2 (при $\sim 30^\circ\text{C}$), чем у пленок, полученных на стекле (при $\sim 15^\circ\text{C}$), что, видимо, определя-

ется большей адгезией в первом случае (500 и 100 кПа соответственно).

Базисная текстура начинает формироваться уже при толщине $h = 400$ нм и преобладает (80—90 %), начиная с $h \approx 3000$ нм. Остальная часть зерен имеет ориентировки $\langle 10\bar{1}3 \rangle$, $\langle 10\bar{1}5 \rangle$, $\langle 11\bar{2}2 \rangle$. Доля этих компонент с ростом L уменьшается.

Легирование пленок с целью придания им необходимых свойств осуществляется термической обработкой — отжигом в различных средах: при легировании хлором — в парах CdCl_2 , а при одновременном легировании хлором и медью — в парах $\text{CdCl}_2 + \text{CuCl}_2$.

В процессе этих отжигов в пленках помимо легирования идут процессы полиморфного превращения в направлении исчезновения метастабильной кубической фазы, а также рекристаллизации, проявляющейся в смене базисной текстуры другими, более слабыми текстурными компонентами. В спектрах фотoluminesценции наблюдаются полосы, обусловленные комплексами с участием вакансий селена и кадмия.

Роль рекристаллизации и миграции границ, вероятно, сводится к введению в состав пленок вакансий, необходимых для создания указанных комплексов.

Соотношение интенсивностей полос с длинами волн λ , равными 0,93 и 1,20 мкм, зависит от атмосферы отжига. Отжиг на воздухе (в присутствии кислорода) и в атмосфере CdCl_2 (в присутствии хлора) делает полосу с $\lambda = 1,2$ мкм доминирующей, т. е. способствует образованию вакансий кадмия. Отжиг в азоте и усиленное испарение селена увеличивают число вакансий селена и доминирующей становится полоса, характеризующаяся $\lambda = 0,93$ мкм.

Хлор, стимулируя образование вакансий кадмия, тем самым облегчает диффузионные процессы, в том числе рекристаллизацию. Поэтому в парах CdCl_2 температура начала рекристаллизации $T_p^{\text{н}}$ самая низкая. Медь, занимая позиции кадмия, уменьшает концентрацию вакансий и действует на $T_p^{\text{н}}$ в обратном направлении.

С атмосферой отжига связана и смена текстур, без чего рекристаллизация не носила бы такого интенсивного характера.

Поверхностная энергия плоскостей $\{0001\}$ в вакууме равна $550 \cdot 10^{-7}$ Дж/см², а плоскостей $\{11\bar{2}0\}$ и $\{10\bar{1}0\}$ — соответственно $670 \cdot 10^{-7}$ и $1590 \cdot 10^{-7}$ Дж/см². В пользу того, что базисная текстура при отжиге в среде азота и хлора сменяется указанными двумя, может свидетельствовать то, что адсорбция этих примесей из газовой фазы плоскостями $\{11\bar{2}0\}$ и $\{10\bar{1}0\}$ делает энергию этих поверхностей меньшей, чем энергия базисной плоскости, т. е. изменяет соотношение между поверхностными энергиями разных плоскостей. Наконец, отметим, что рекристаллизационные процессы облегчают фазовый переход $\beta\text{-CdSe} \rightarrow \alpha\text{-CdSe}$.

Влияние среды и температуры отжига на изменение структуры и свойств наблюдается и для пленок других соединений $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ и $A^{\text{IV}}B^{\text{IV}}$.

§ 5. Поликристаллические пленки металлов

Металлические пленки выращивают в основном кристаллизацией из молекулярных пучков в вакууме термическим или ионно-плазменным распылением. Металлизацию на поверхности полупроводникового кристалла и диэлектрических пленок выполняют в виде поликристаллических металлических линий (полосок) длиной в десятки микрометров, шириной до 10 мкм и толщиной 0,1—1,0 (или 2,0) мкм (в МОП-структурах для этого используют также сильнолегированный поликристаллический кремний). В сложных интегральных схемах с большой степенью интеграции требуется несколько уровней таких линий. В этом случае их изолируют друг от друга аморфными пленками диэлектрика.

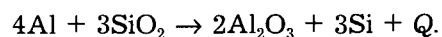
При кажущейся простоте и относительно невысоких требованиях к структурному совершенству пленок металлизации (вообще внутренних соединений) проблема создания таких пленок со стабильными свойствами, оптимизации их состава и технологии получения является одной из особенно сложных в микроэлектронике. Именно с нестабильностью свойств слоев металлизации связано большое число отказов интегральных схем.

Металл, используемый в качестве проводящей пленки, должен отличаться низким значением ρ , обладать хорошей адгезией и теплопроводностью. Таким требованиям удовлетворяет золото. Но оно диффундирует в кремнии с высокой скоростью, что может привести к изменению параметров p — n -перехода, и в конечном счете к его пробое. В связи с этим впервые возникла идея двухслойной металлизации, в которой металл первого слоя обладал бы хорошей адгезией и медленно диффундировал в кремний, а металл второго слоя обеспечивал бы хорошую электропроводность. Как показал опыт, при подборе такой пары необходимо учитывать возможные последствия их взаимодействия. Одной из попыток создания на кремнии двухслойной металлизации были слои Al—Au (США, 60-е гг. XX в.). Алюминиевая пленка играла двоякую роль: адгезионного слоя и слоя, предохраняющего диффузию золота, — проводящей линии. Однако в процессе эксплуатации вследствие взаимодиффузии алюминия и золота по механизму реактивной диффузии при сравнительно низких температурах возникало интерметаллическое соединение $AuAl_2$ с заметно отличающимся удельным объемом, вызывавшее локальные упругие напряжения и потерю механической прочности на границе раздела пленок Al—Au, что было причиной массового выхода приборов из строя. Это явление получило название «пурпурная чума», поскольку соединение $AuAl_2$ обладает характерным пурпурным цветом.

Следовательно, при выборе пар для многослойной металлизации следует предпочитать такие пары металлов, которые хорошо растворимы друг в друге и не образуют соединений с удельным объемом, резко отличающимся от удельного объема исходных металлов.

Требованиям металлизации при сравнительно больших размерах приборов, небольших плотностях тока (малой степени интеграции) и относительно глубоко залегающих p — n -переходах вполне удовлетворяли однослойные пленки алюминия (см. рис. 16.13, а). Они отличались хорошей адгезией к кремнию и слоям SiO_2 и относительно низким электропротивлением. Однако с повышением сте-

пени интеграции (увеличением плотности тока), требований к быстродействию и надежности выявились слабые стороны алюминиевой металлизации. Сказалось то, что у алюминия сродство к кислороду намного больше, чем у кремния. Так, при температурах значительно ниже $T_{пл}$ алюминия ($\ll 600^\circ\text{C}$) активно протекает экзотермическая реакция



Энергия Q , выделяющаяся при образовании оксидов, при 100 К составляет для Al_2O_3 и SiO_2 1407 и 691 МДж/моль соответственно, а при 297 К она равна 1580 и 806 МДж/моль.

Ускоренному протеканию этой реакции способствовала также склонность алюминия к электродиффузии при большой плотности тока. Поэтому пленки алюминия могут разрушать тонкие изоляционные слои SiO_2 , восстанавливая кремний.

Кроме того, алюминий растворяется в кремнии значительно больше золота (до $\sim 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), и хотя коэффициент диффузии алюминия в кремнии гораздо меньше, чем коэффициент диффузии золота, в условиях уменьшения размера приборов и глубины залегания p — n -переходов проникновение Al в Si на периферии контакта может привести к короткому замыканию p — n -перехода (см. рис. 16.13, б).

Поэтому стало неизбежным дальнейшее усложнение контакта. Приведем лишь одно из его решений. Хорошей адгезией к кремнию обладают силициды. Было предложено использовать силицид платины $PtSi_2$, а на него нанести слой проводящего металла — алюминия. Силицидный слой толщиной 100 нм предотвращает реакцию между Al и Si и создает барьер Шотки. Но и этого оказалось недостаточно, так как алюминий реагирует с силицидом, что вызвало необходимость ввести барьерный слой между силицидом и алюминием. В качестве барьерного слоя часто используют какой-либо из тугоплавких металлов, например Cr, V или Ti (металлы переходных групп).

Металлы переходных групп (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Ta, Mo и др.) могут быть эффектив-

но использованы и в качестве адгезионных слоев. В частности, вместо системы Al—Au можно применить систему Mo—Au. Но если у Mo хорошая адгезия к кремнию, то у золота к молибдену плохая. Золото практически не растворяется в молибдене. Эффективное улучшение адгезии Au к Mo достигается предварительной ионной имплантацией небольшого количества золота в приповерхностный слой молибдена. Этот прием можно применить более широко.

Итак, общее требование к контактам состоит в том, что взаимодействие между соседними его слоями должно быть не очень сильным (атомы металла не должны проникать на глубину p — n -перехода) и однородным, т. е. без глубокого локального проникновения, в том числе вдоль границ, зерен, дислокационных скоплений и т. п.

Последнее требование приобретает возрастающее значение в связи с процессом зернограницной электродиффузии, проявляющейся все сильнее по мере увеличения степени интеграции (увеличения плотности тока) и утонения металлических пленок.

О том, что электродиффузия носит преимущественно зернограницный характер, говорят прямые экспериментальные данные. Так, пленки алюминия с зерном 8,0 мкм проработали до отказов в четыре раза дольше, чем пленки с зерном 1,2 мкм.

При взаимной диффузии соприкасающихся слоев, ускоренно протекающей в таких тонких пленках, возможны процессы образования микропор и пустот на месте бывших границ, нарушение сплошности соединений, а также короткие замыкания.

При определенных условиях реально образование соединений, как в случае Al—Au. При их удельном объеме, резко отличающемся от объема, который занимали соответствующие атомы в исходном состоянии, это может вызвать локальные напряжения, фазовый наклеп, нарушение сплошности слоев и потерю механической прочности.

Вместе с тем исследования последних лет показали, что в ряде случаев эффект элект-

родиффузии резко снижается, а так называемое медианное время отказов (МВО) t_{50} ¹ резко увеличивается с помощью легирования основного проводящего металла, причем до таких концентраций, при которых можно ожидать распада пересыщенного раствора. Ниже приведены данные об эффективности легирования алюминиевого проводника при $T = 175^\circ\text{C}$ и плотности тока $J = 2\text{ мА/см}^2$:

Легированные добавки	—	Si	Mg	Ni	Ni
Масса, %	—	1,8	2,0	1,0	2,0
t_{50} , ч	30—45	100—200	1000	3000	32000

Легирование наиболее эффективно, если твердый раствор оказывается пересыщенным и в процессе испытания идет предраспадный процесс или распад с выделением интерметаллических соединений. Анализ показал, что в таких сплавах в первые часы электродиффузия протекает с большой скоростью, но затем резко затормаживается.

Предполагается, что распад, идущий преимущественно по границам, носит когерентный характер. В таком случае граница не только как бы залечивается, но даже, учитывая, что диффузия в соединениях протекает медленнее, становится менее проницаемой для диффузанта, чем объем зерен основного проводника.

Еще одним способом замедления электродиффузии является нанесение на тонкопленочные проводники изолирующего диэлектрического покрытия — SiO_2 , Al_2O_3 .

К металлическим пленкам предъявляют и ряд дополнительных требований, например: пригодность для фотолитографии, которая ухудшается с увеличением размера зерен, близость КТР металла, полупроводника и диэлектрических слоев, радиационная стойкость и др. Необходимость удовлетворения все усложняющегося комплекса свойств приводит к увеличению количества металлических слоев.

Типичным примером такого материала является шестислойная металлизация на кремнии Cr—V—Al—Pd—Ni—Au. В этой системе

¹ Под медианным временем отказов t_{50} понимают время испытания, за которое отказывает половина проводников.

первые два слоя обеспечивают хорошую адгезию и стабильную границу раздела с кремнием. Алюминий предохраняет от окисления лежащие ниже слои и облегчает фотолитографию. Проводящим слоем служит золото. Для предотвращения «пурпурной чумы» золото отделяют от алюминия никелем, а никель от алюминия — палладием, поскольку никель и алюминий, взаимодействуя, могут образовать интерметаллическое соединение.

Многослойные системы металлизации все шире применяют и в приборах на основе полупроводниковых соединений.

Так, в ИМПАТТ-диодах на основе n -GaAs вначале использовали барьеры Шоттки с пленкой платины и нанесенным поверх нее слоем золота, который приводили в контакт с металлизированным алмазным теплопроводом. Однако диффузия золота к поверхности GaAs через слой платины вызывала деградацию. Кроме того, возникал слой $PtAs_2$, через который из GaAs диффундировал Ga, вследствие чего толщина слоя GaAs постепенно уменьшалась.

В результате поисков более подходящей, чем ИМПАТТ, признана металлизация, состоящая из слоев $W-Pt-Au$. В ней платина предохраняет вольфрам от окисления при последующих обработках. Вольфрам играет роль буферного слоя, предотвращающего диффузию Ga из GaAs и золота.

Опасность образования различных неоднородностей в металлических пленках, особенно в схемах с большой плотностью тока, заключается еще и в том, что, возникнув, они развиваются автокаталитически. Это объясняется тем, что неоднородность приводит к повышению напряжений и сопротивления, а следова-

тельно, выделению джоулева тепла и повышению температуры. Это, в свою очередь, ускоряет диффузионные процессы и рост неоднородности. Приведенные примеры призваны подчеркнуть сложность материаловедческого комплекса требований к материалам металлизации.

§ 6. Аморфные диэлектрические пленки

Чаще всего в полупроводниковой электронике в качестве диэлектрических пленок используют оксиды, например диоксиды кремния SiO_2 , оксид алюминия Al_2O_3 и некоторых других металлов, реже нитрид и оксинитрид кремния Si_3N_4 и SiO_xNi_y .

В табл. 22.2 приведены свойства диэлектрических пленок, часто используемых в интегральных схемах.

Такие пленки, в отличие от металлических, легко формируются в аморфном состоянии и не кристаллизуются до весьма высоких температур, что уменьшает опасность выхода из строя приборов и схем в процессе нагрева при их изготовлении. Кристаллизация аморфных пленок сопровождается изменением удельного объема. Это вызывает упругие напряжения, трещинообразование вблизи закристаллизовавшихся объемов, нарушение сплошности изолятора. Он становится проницаемым для загрязнений, влаги, т. е. непригодным.

Характерным в этом смысле является диоксид кремния SiO_2 . В аморфном состоянии (α - SiO_2) его удельный объем равен $0,451 \text{ см}^3/\text{К}$, а у кристаллических модификаций составляет $0,39$ (кварц), $0,44$ (тридимит) и $0,445$ (кristобалит) $\text{см}^3/\text{К}$. Таким образом, кристаллизация α - SiO_2 в кварц (самую низкотемператур-

Таблица 22.2. Физико-химические свойства диэлектриков, широко используемых в БИС

Свойство	SiO_2	Si_3N_4	Al_2O_3
Относительная диэлектрическая проницаемость	4,0	6,0—9,0	8,0—9,0
Удельное сопротивление, Ом · см	10^{15} — 10^{16}	10^{15} — 10^{16}	10^{14} — 10^{15}
Электрическая прочность, В/см	10^7	10^7	10^6
Показатель преломления	1,4—1,5	2,0	1,7—1,8
Ширина запрещенной зоны, эВ	8,0	4,5	5,0
Плотность поверхностного заряда на границе с кремнием (наименьшая), см^{-2}	10^{10}	10^{12}	10^{11} — 10^{12}
Относительная радиационная стойкость	1	10	100
Коэффициенты термического расширения, К^{-1}	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Температура начала кристаллизации чистых пленок, К	1473—1573	1273	773—973

ную модификацию) должна сопровождаться уменьшением удельного объема на 12 %, что не может не иметь катастрофических последствий для диэлектрических свойств этих пленок, а кристаллизация в тридимит уменьшает удельный объем только на 2 %.

Кроме того, кристаллизация α -SiO₂ может вызвать трещинообразование в этой пленке, но уже не в момент превращения, а в процессе последующего охлаждения за счет разности КТР, поскольку α_{SiO_2} примерно в 10 раз меньше, чем α_{Si} . Поэтому высокая термическая стабильность α -SiO₂ — очень важный фактор.

Наиболее распространенными методами получения диэлектрических пленок являются следующие: а) термическое окисление; б) нанесение оксидных пленок с помощью различных методов (пиrolитическое осаждение из кремнийорганических соединений, осаждение из парогазовых смесей и др.); в) реакции на поверхности и в приповерхностных слоях в процессе различных активирующих воздействий (в частности, анодирования, ионной имплантации кислорода, азота и др.).

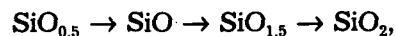
Высокая однородность пленок, малая плотность зарядов на границе Si— α -SiO₂, минимальная опасность трещинообразования и др. составляют преимущества способа термического окисления. К его недостаткам относятся высокая температура процесса, потери кремния, снижение точности воспроизводства топологической структуры схемы при многократном повторении процессов. Метод термического окисления непригоден для других, кроме кремния, полупроводниковых материалов. Однако учитывая, что доля кремниевых приборов очень велика, рассмотрим ниже некоторые особенности механизма образования на нем пленки α -SiO₂.

Предполагается, что самые начальные стадии образования оксидных слоев на кремнии толщиной в несколько нанометров осуществляются за счет хемосорбции кислорода. Адсорбированный на поверхности кислород ионизируется ($\text{O}_2 + 4e \rightarrow 2\text{O}^{2-}$) и возникающее в тончайшей пленке электрическое поле вызывает встречное движение ионов кремния (катиона). При этом формируется тонкий слой аморфного α -SiO₂.

Окисление кремния ведут в кислородсодержащей среде (кислород или пары воды) при 1000—1200 °С. Процесс осуществляется механизмом реакционной диффузии. Утолщение слоя оксидной фазы идет на границе «кремний—оксид», т. е. в результате диффузии кислорода сквозь слой оксида. Это подтверждается тем, что коэффициент диффузии кислорода гораздо больше коэффициента встречной диффузии кремния в оксиде (см. гл. 16).

Наиболее вероятно представление о структуре аморфного SiO₂ (SiO_x), как о неупорядоченной сетке, элементом которой является тетраэдр SiO₄ (см. рис. 6.3), в котором каждый ион кислорода связан с двумя ионами кремния и сам входит в два тетраэдра. Неупорядоченность выражается в том, что угол связи Si—O—Si является незакономерно переменным и лежит в пределах 125—160°. В отличие от этого для каждой кристаллической модификации SiO₂ характерна определенная величина этого угла (для кварца 145°, для α -кristобалита 150° и т. д.).

Высокая скорость диффузии кислорода связана с большой концентрацией вакансий в позициях кислорода в тетраэдрах SiO₄. Как показано многими авторами, формулу реального оксида правильнее записывать не в виде SiO₂, а SiO_x, где x может меняться от 0,5 до 2. При этом наибольший дефицит кислорода имеется в слое оксида, прилегающем к кремнию. Существуют представления о том, что пленка оксида кремния, начиная со стороны кремния, представляет собой последовательность слоев



но толщина слоев до SiO₂ очень мала и лежит в пределах нескольких атомных слоев (1,2—1,5 нм).

Кинетика увеличения толщины оксида X_{SiO_2} при реальных временах окисления τ имеет диффузионный характер

$$X_{\text{SiO}_2} = \sqrt{B\tau},$$

где B — термодинамическая константа, пропорциональная давлению кислорода в паре р:

$$B = Kp^m \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right).$$

Здесь K — константа; m — показатель давления, зависящий от содержания воды в кислороде; Q — энергия активации, определяемая характером окислительной среды. При окислении в кислороде $Q = 1,24$ эВ, при окислении в парах воды $Q = 0,7$ эВ. Однозначного объяснения причин резкого ускорения диффузии кислорода в присутствии паров воды еще нет, но сам факт не вызывает сомнения.

Термическая стабильность α -SiO₂ может быть в реальных условиях заметно ослаблена. Понижение температуры кристаллизации α -SiO₂ зависит от дефицита кислорода и тем сильнее, чем выше этот дефицит. Аналогичное, но еще более сильное влияние оказывают примеси и прежде всего натрий. Причина столь значительного влияния натрия еще недостаточно выяснена.

Кристаллизация α -SiO₂, как уже упоминалось выше, идет на границе Si—SiO, т. е. на кремнии как на подложке. При этом, как правило, соблюдаются определенные кристаллографические соотношения между микрокристаллами SiO₂ и кремнием. Например, на поверхности {111} кремния микрокристаллы α -кварца ориентированы плоскостью {0001}, а на поверхности {100} плоскостью {1010}. Если в приповерхностном слое образуются микрокристаллы кварца, то они часто имеют форму пластинок, чего не наблюдается при кристаллизации тридимита. Этот факт дополнительно свидетельствует о большой роли объемной энергии при превращении α -SiO₂ → кварц.

Формирование пленок α -SiO₂ и последующая термообработка вызывают образование в приповерхностных слоях кремния различных структурных дефектов (дислокаций, микродвойников, дефектов упаковки).

Поскольку КТР оксида кремния почти на порядок меньше, чем КТР кремния ($\alpha_{\text{SiO}_2} = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{\text{Si}} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), то при охлаждении с температуры окисления (~1000 °C) возникают значительные термические напряжения сжатия в оксиде и растяжения в кремнии. Порядок величины этих напряжений при $\Delta T \sim 10^3$ °C, $\Delta \alpha \sim 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$, $E \sim 9,8 \cdot 10^4 \text{ Н/мм}^2$

$$\sigma_{\Delta\alpha} \cong \Delta T \Delta \alpha E \cong$$

$$\cong 10^3 \cdot 10^{-6} \cdot 9,8 \cdot 10^4 \cong 10^2 \text{ Н/мм}^2.$$

С увеличением толщины оксида напряжения возрастают и могут приблизиться к $\tau_{\text{кр}}$. При очередных нагревах эти напряжения могут релаксировать генерацией дислокаций и прежде всего у концентраторов напряжений, которыми в интегральных схемах являются края окон. Дислокации должны вызывать ускоренную локальную диффузию кислорода (восходящая диффузия). Локальное обогащение кислородом областей вблизи дислокаций может привести к образованию кислородных кластеров и превращению их в предвыделения или выделения, отличающиеся от матрицы по удельному объему. Локальная пластическая деформация матрицы двойникованием приводит к образованию микродвойников.

Но наиболее распространенным видом дефектов в слоях кремния, примыкающих к пленке SiO₂, являются дефекты упаковки, причем преимущественно типа внедрения. Их происхождение объясняется, видимо, тем, что под влиянием растягивающих напряжений в кремнии при высоких температурах становится энергетически выгодным и весьма вероятным переход части атомов кремния из узлов в междоузлия. Высокая подвижность межузельных атомов создает условия для их коагуляции в кластеры, по существу представляющие собой дефекты упаковки внедрения.

Опасным источником структурных дефектов и трещинообразования в пленках α -SiO₂, а также связанного с ними ускоренного травления с потерей изолирующих свойств являются микрокристаллы одной из модификаций кристаллического SiO₂, образующийся при кристаллизации α -SiO₂. Характер, количество и влияние на изолирующие свойства возникающих структурных дефектов зависят от упоминавшейся выше разности удельных объемов и КТР аморфного и кристаллического SiO₂.

В интегральных схемах и приборах на основе соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ и др. основным методом селективного формирования диэлектрических пленок является анодирование.

Контрольные вопросы и задачи к пятому разделу

1. Что общего и чем различаются процессы кристаллизации, перекристаллизации и рекристаллизации?
2. Как и почему различаются работы гомогенного образования зародыша новой фазы в случае превращения в твердом состоянии и кристаллизации из жидкой фазы?
3. Зависит ли давление насыщенного пара в пространстве над частицей (каплей) данного вещества только от ее размера (объема) или и от ее формы?
4. Растворение неметаллических включений типа AlN при нагреве в твердом состоянии в сплавах на основе железа сопровождается образованием дефектов в позициях, занимавшихся частицами AlN. Какие дефекты образуются и почему?
5. Как проверить, являются ли микродефекты в кремнии предвыделениями типа ГП? Какова их возможная иная природа?
6. В каком случае термоциклирование вокруг температуры полиморфного превращения вызовет более сильное дефектообразование и почему: в случае $\beta\text{-Sn} \rightleftharpoons \alpha\text{-Sn}$ или $\beta\text{-Ti} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ti}$?
7. Утолщение слоя оксида кремния на кремнии идет на границе «кремний—оксид», а слоя оксида железа на железе — на границе «оксид—окислительная атмосфера». В чем причина этого различия?
8. Чем объясняется, что микроструктура поликристаллических слитков кремния, германия, меди характеризуется большим количеством двойников, а в микроструктуре алюминия их практически нет?
9. К монокристаллам кремния, ориентированным в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, прилагают возрастающее напряжение σ . В каком из кристаллов раньше начнется пластическая деформация?
10. Могут ли в сплавах системы Si—Ge идти процессы распада пересыщенных растворов?
11. На диаграммах систем Si—B, Si—P, Fe—C, Si—Ga (см. Приложение) укажите сплавы, в которых могут иметь практический смысл операции закалки, старения.
12. Предложите способы ускорения диффузионных отжигов для гомогенизации химической неоднородности, вызванной ликвацией.
13. При каких значениях коэффициентов распределения зонная очистка будет наиболее эффективной?
14. Предложите режим термообработки в сплавах системы Cu—Al, обеспечивающий их упрочнение.
15. Почему дисперсные частицы и поры, сдерживающие миграцию границ на стадии собирательной рекристаллизации, не оказывают такого же влияния на стадиях первичной и вторичной рекристаллизации?
16. Предложите режим термической обработки, облегчающий образование комплексов с участием вакансий и связанный с использованием процесса рекристаллизации.
17. В каких процессах (гомоэпитаксия или гетероэпитаксия) больше вероятность проявления эффекта Киркендалла? К чему это приведет?
18. Подложки с большим или меньшим значением E_g пригодны для изготовления интегральных схем с повышенной плотностью интеграции?
19. Какой тип текстуры из $\langle uvw \rangle$, $\{hkl\} \langle uvw \rangle \dots$ предпочтителен в пленках, используемых в качестве активных элементов в акустоэлектронике?
20. К каким следствиям может привести наличие неравновесных фаз и структурное несовершенство пленочных композиций при нагреве и эксплуатации?
21. Чем различаются эпитаксиальные слои толщиной больше и меньше критической?
22. Как влияет увеличение скорости осаждения пленок на их структуру и свойства? Какие факторы способствуют этому?
23. Какие основные факторы необходимо учитывать при выборе систем металлизации?
24. К каким последствиям может привести кристаллизация аморфных диэлектрических слоев?
25. Рассмотрим соединение, получаемое из стехиометрических расплавов при высокой температуре. Какими способами можно понизить температуру кристаллизации этого соединения, точнее, твердого раствора на его основе? Каков будет состав твердого раствора и от чего он будет зависеть?
26. Необходимо получить монокристалл кремния, легированный цинком и фосфором с постоянной степенью компенсации. Какой из методов получения однородно легированных монокристаллов следует применить?
27. Укажите общий методический прием при выводе уравнений, описывающих зависимости равновесной концентрации вакансий от температуры и радиуса критического зародыша от переохлаждения расплава (раствора).
28. Определите размер критического зародыша и число атомов в нем при гомогенной кристаллизации расплава антимолида галлия, переохлажденного на 150 K, если известно, что $\sigma_{\text{тв-ж}} = 16 \cdot 10^{-6}$ Дж/см², $a = 0,6095$ нм, $\Delta S_{\text{пл}} = 51,5$ Дж/моль.

29. При распаде пересыщенного твердого раствора мышьяка в кремнии при 1200 К образуются частицы фазы SiAs размером 0,01 мкм (начальная концентрация мышьяка в кремнии 10^{21} ат./см³, равновесная концентрация мышьяка в кремнии при 1200 К 10^{20} ат./см³). Из какого объема кристалла кремния должен собраться мышьяк, чтобы образовалась частица SiAs указанного размера?
30. Монокристаллы кремния и арсенида галлия выращивают по методу Чохральского, при этом осевой градиент температуры в монокристаллах в областях пластической деформации равен 100 К/см, а радиальный — нулю: $dT/dz = 100$ К/см, $dT/dR = 0$.
Определите плотность дислокаций в монокристаллах.
31. При выращивании и охлаждении бездислокационных монокристаллов кремния (особенно монокристаллов больших размеров) в них образуются микродефекты, источником которых служат, в частности, избыточные против равновесных межузельные атомы кремния, а также вакансии.
Определите равновесную концентрацию вакансий и межузельных атомов в кремнии при температуре кристаллизации и концентрацию избыточных (против равновесной) межузельных атомов и вакансий при 900 °С. На основе полученных результатов оцените плотность микродефектов размером порядка 10 мкм, образующихся из межузельных атомов.
Предложите способы получения бездислокационных монокристаллов кремния, свободных от микродефектов.
32. В направлении [111]В выращен частично ограниченный монокристалл антимонида индия, легированный теллуром (монокристалл с «эффектом грани»). Предложите схему оценки концентрации теллура в неограниченной области монокристалла и в «канале», связанном с эффектом грани, с использованием ИК-спектров пропускания и эффекта Бурштейна—Мосса.
33. На основе конгруэнтно плавящегося полупроводникового соединения АВ образуется двусторонняя область гомогенности, представляющая собой твердые растворы вычитания, с сильной температурной зависимостью пределов растворимости компонентов А и В в соединении АВ.
Объясните, почему технологически проще получить бездислокационный монокристалл соединения АВ стехиометрического состава, чем монокристалл твердого раствора на основе соединения? Объясните, почему в случае низкой энергии ионизации вакансий получение бездислокационных монокристаллов твердого раствора облегчается?
34. Рассчитайте радиус изгиба в гомоэпитаксиальной композиции на основе кремния (или германия) при условии, что толщина подложки составляет $(2H - h)$ мкм, период решеток кремния — 0,54 нм, период решетки германия — 0,56 нм, толщина эпитаксиального слоя — h мкм.
35. Эпитаксиальный слой германия псевдоморфно (без дислокаций несоответствия) нанесен на подложку из кремния. Композиция нагрета до 850 °С и выдержана при этой температуре 1 ч. Коэффициенты встречной диффузии равны
 $D_{\text{Si в Ge}} = 9,0 \cdot 10^3 \exp [-5,4/(kT)]$ см²/с;
 $D_{\text{Ge в Si}} = 1,5 \cdot 10^3 \exp [-4,7/(kT)]$ см²/с.
 Определите, в каком материале возникнут вакансии и какова их концентрация, считая коэффициент диффузии не зависящим от концентрации.
36. Укажите различия между процессами полигонизации, возврата и рекристаллизации. В процессе полигонизации краевые дислокации в кремнии образовали малоугловые границы наклона с углом разориентировки (θ), равным 5°. Определите плотность дислокаций в малоугловой границе, если $a_{\text{Si}} = 0,543$ нм.
37. Выведите формулу, позволяющую оценить плотность дислокаций несоответствия в эпитаксиальных слоях.
38. Рассмотрите возможные пути уменьшения величины напряжений в гетероэпитаксиальных композициях.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ*

А. P — T -диаграммы фазовых равновесий элементарных веществ

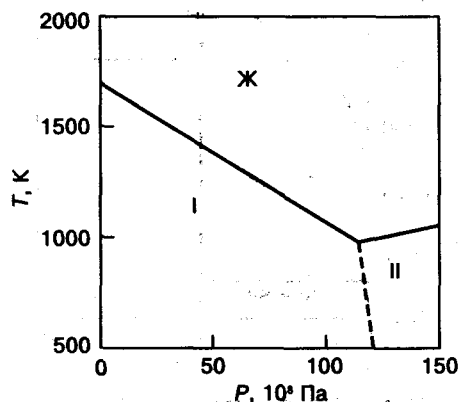


Рис. 1. Диаграмма Si

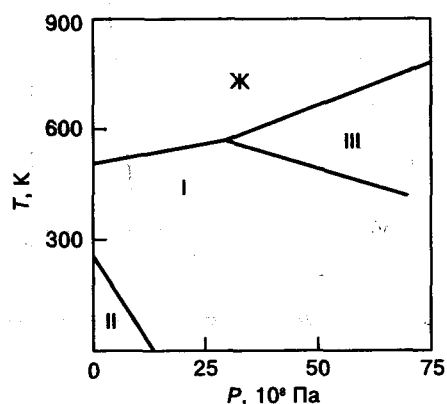


Рис. 2. Диаграмма Sn

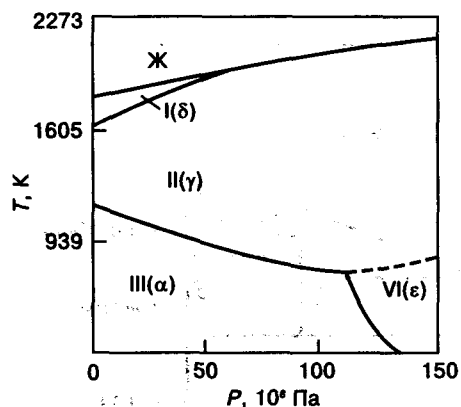


Рис. 3. Диаграмма Fe

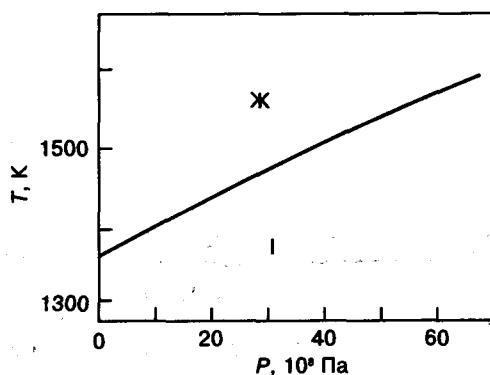


Рис. 4. Диаграмма Cu

* Диаграммы фазовых равновесий, помещенные в Приложении, взяты из следующих монографий и справочников:

1. Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. — М.: Наука, 1967. — 368 с.
2. Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник / Под ред. В. С. Земскова, В. Б. Лазарева — М.: Наука, 1978. — 198 с.
3. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. — М.: Наука, 1979. — 192 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 1. / Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.

Б. Двойные T — X -диаграммы фазовых равновесий кремния и германия с элементарными веществами, расположенными в разных периодах Системы Д. И. Менделеева

1. Диаграммы кремния с веществами, размещенными во втором периоде

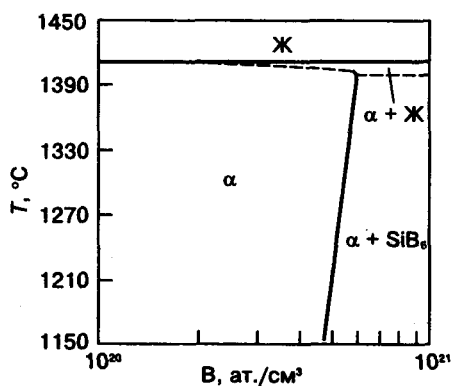


Рис. 5. Диаграмма Si—В (кремниевый угол)

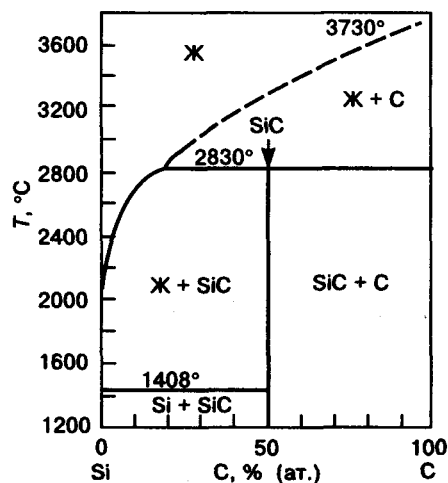


Рис. 6. Диаграмма системы Si—C

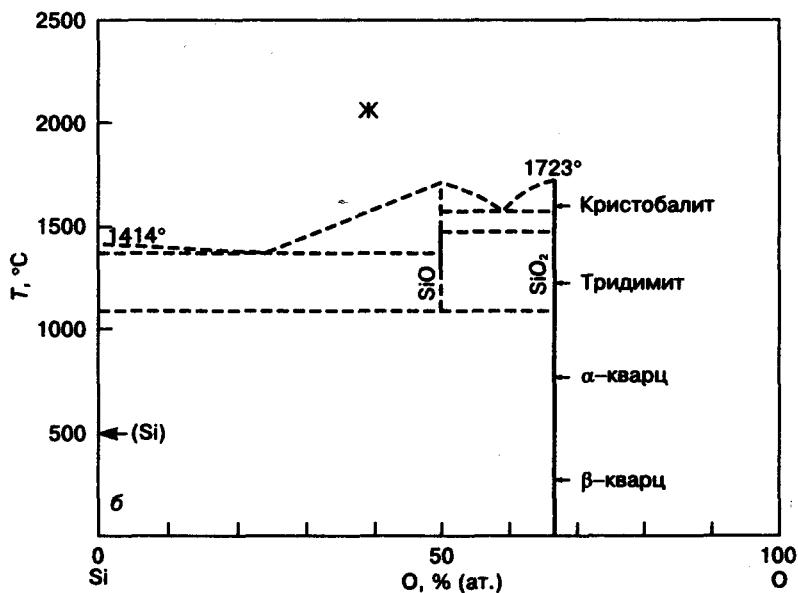
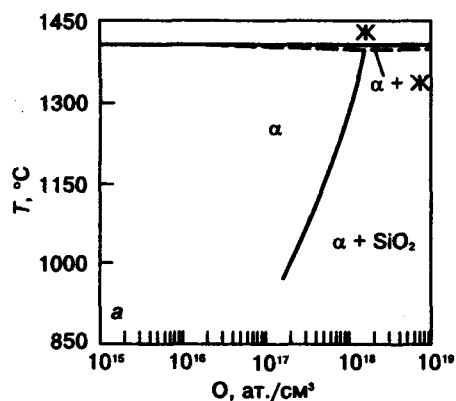


Рис. 7. Диаграмма Si—O:

а — кремниевый угол системы Si—O; б — частная диаграмма Si—SiO₂ (эксперимент)

2. Диаграммы кремния с веществами, размещенными в третьем периоде

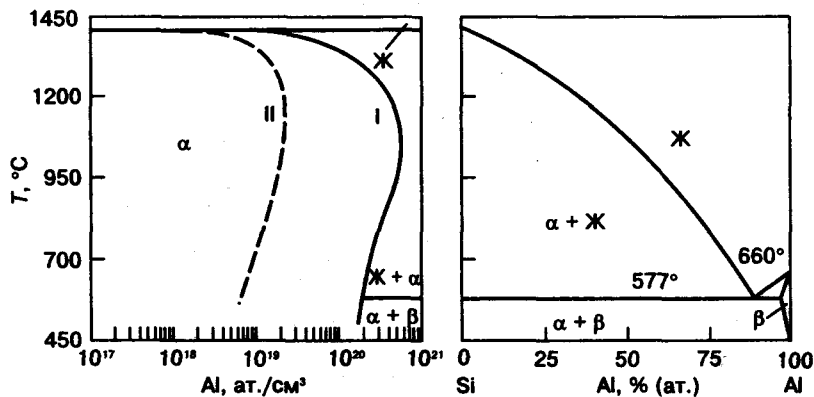


Рис. 8. Диаграмма Si—Al
(слева — кремниевый угол; I — солидус по данным металлографических исследований; II — солидус по данным электрофизических измерений)

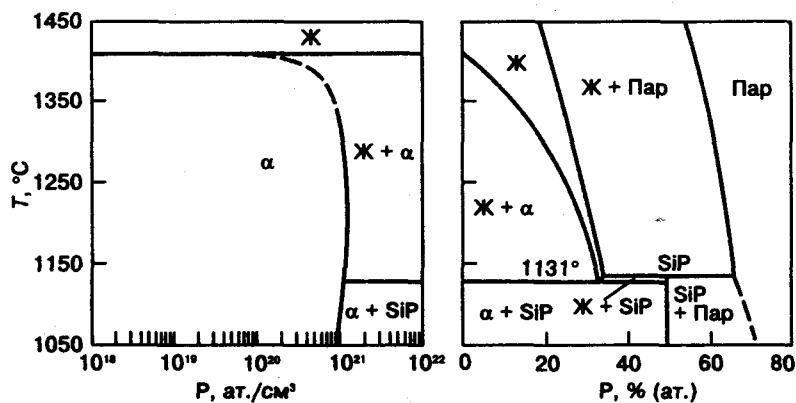


Рис. 9. Диаграмма Si—P (слева — кремниевый угол)

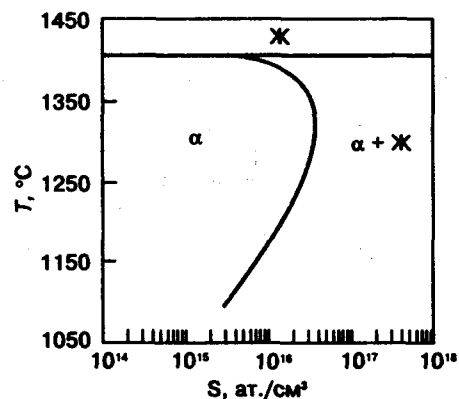


Рис. 10. Диаграмма Si—S
(кремниевый угол)

3. Диаграммы кремния с веществами, размещенными в четвертом периоде

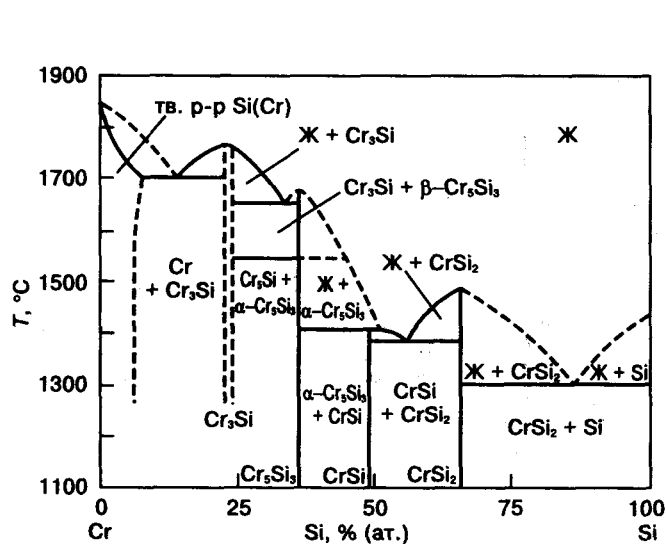


Рис. 11. Диаграмма Cr—Si

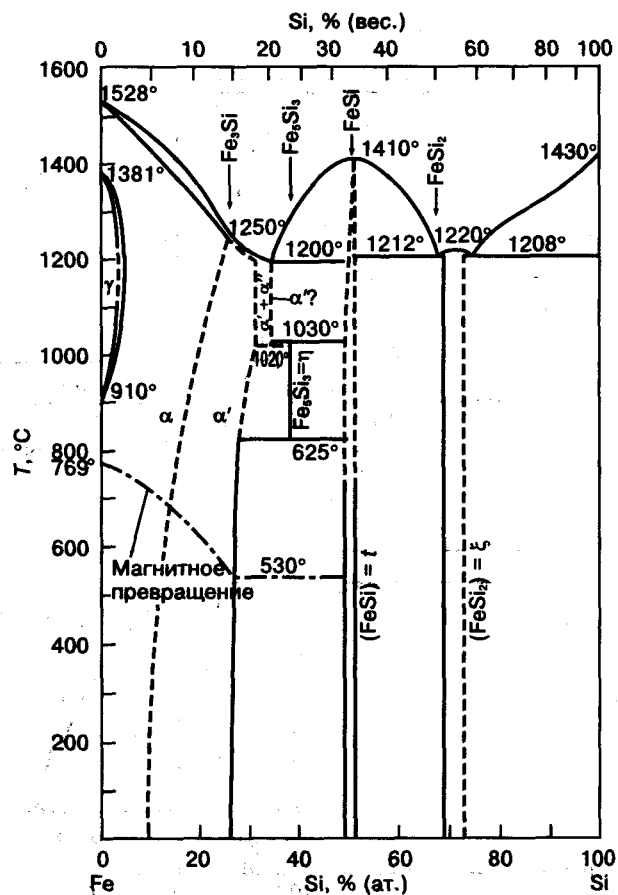
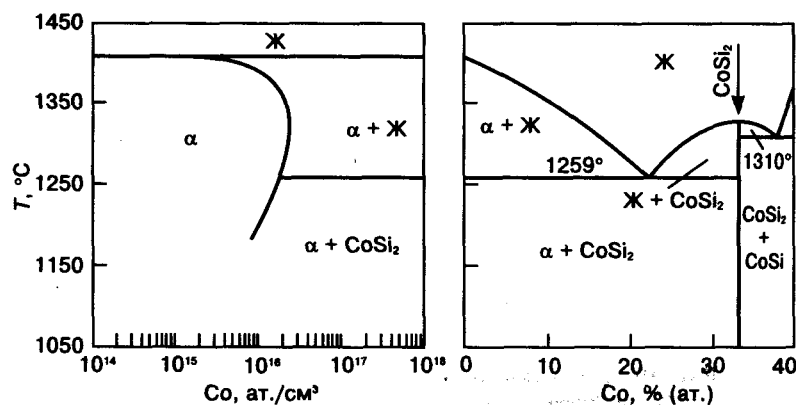


Рис. 12. Диаграмма Fe—Si

Рис. 13. Диаграмма Si—Co
(слева — кремниевый угол)

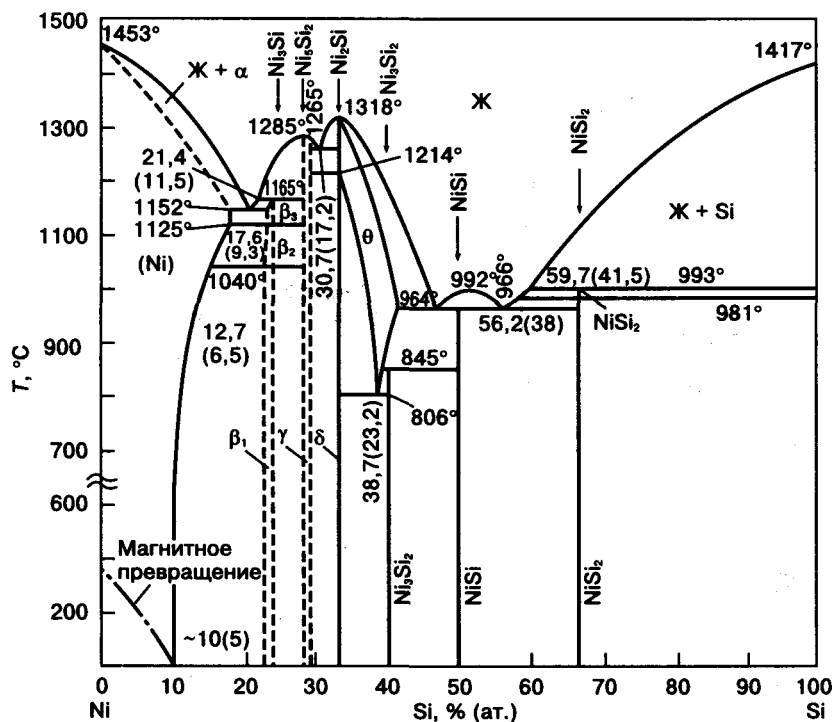


Рис. 14. Диаграмма Ni—Si

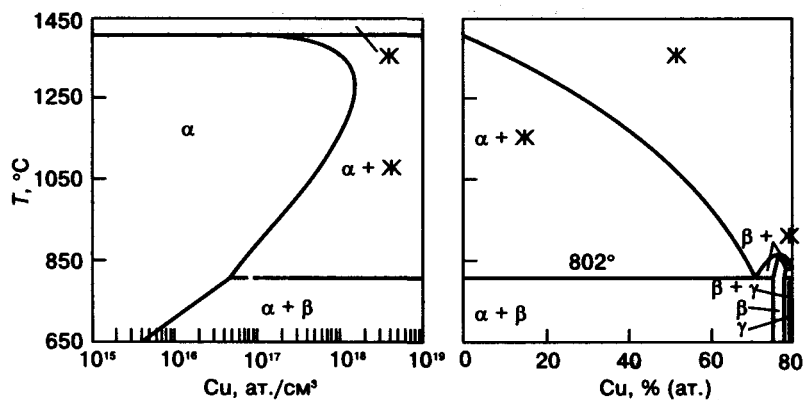


Рис. 15. Диаграмма Si—Cu
(слева — кремниевый угол)

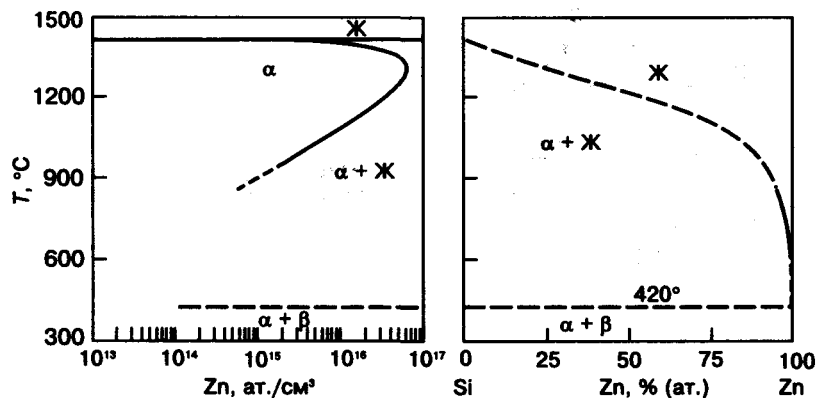


Рис. 16. Диаграмма Si—Zn
(слева — кремниевый угол)

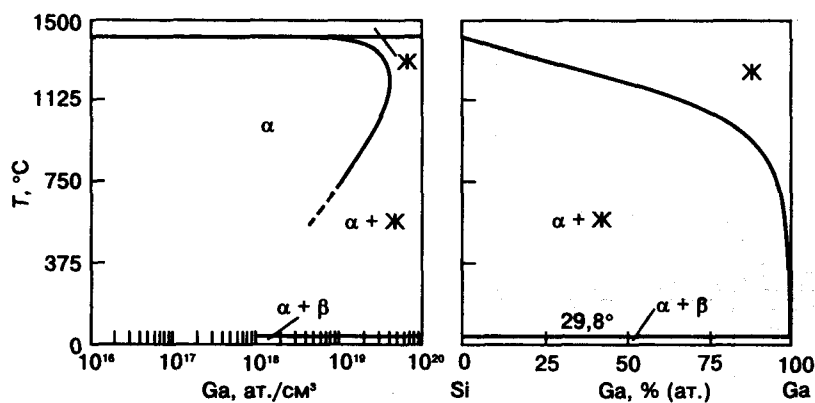


Рис. 17. Диаграмма Si—Ga
(слева — кремниевый угол)

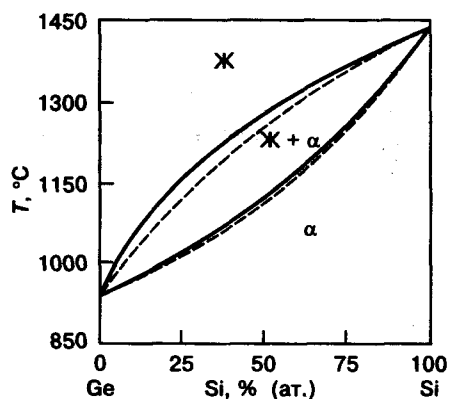


Рис. 18. Диаграмма Ge—Si.
Сплошные линии — экспериментальные ликвидус и
солидус; пунктирные — теоретические ликвидус и
солидус

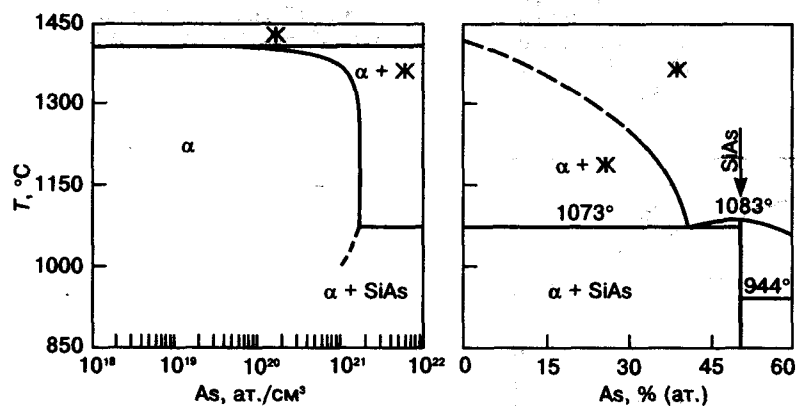


Рис. 19. Диаграмма Si—As
(слева — кремниевый угол)

4. Диаграммы кремния с веществами, размещенными в пятом периоде

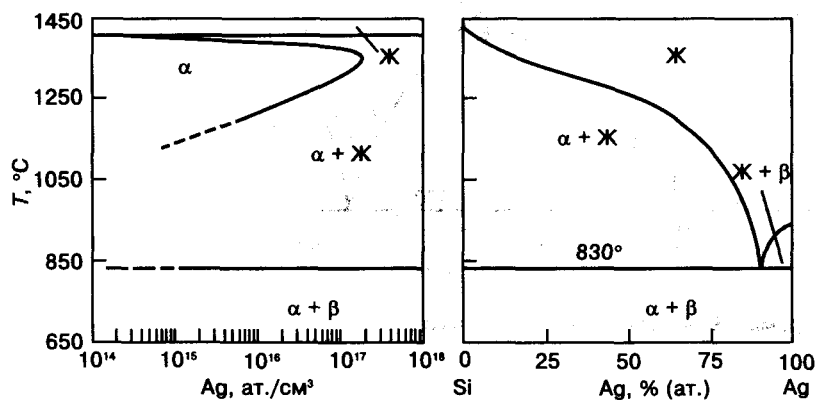


Рис. 20. Диаграмма Si—Ag
(слева — кремниевый угол)

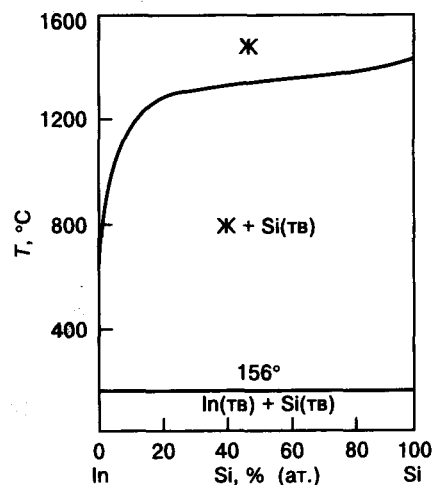


Рис. 21. Диаграмма In—Si

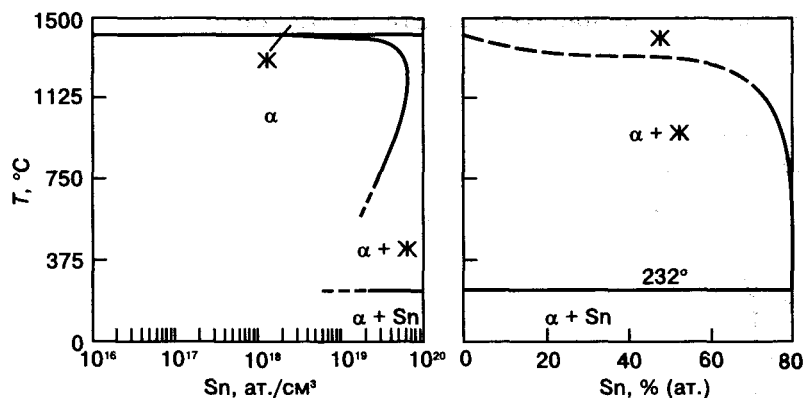


Рис. 22. Диаграмма Si—Sn
(слева — кремниевый угол)

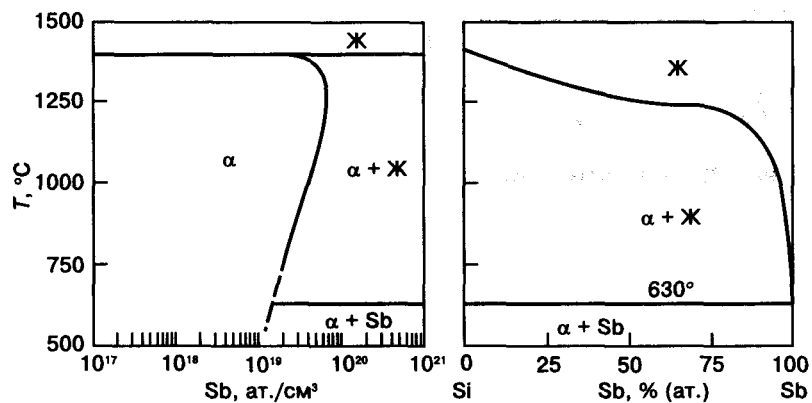


Рис. 23. Диаграмма Si—Sb
(слева — кремниевый угол)

5. Диаграмма кремния с веществом, размещенным в шестом периоде

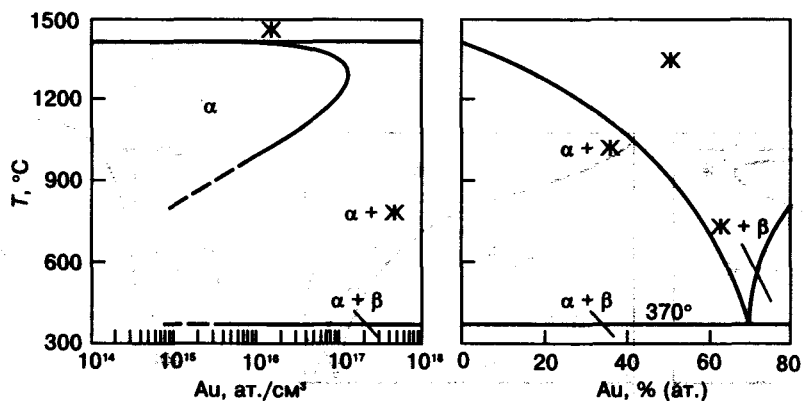


Рис. 24. Диаграмма Si—Au (слева — кремниевый угол)

6. Диаграмма германия с веществом, размещенным во втором периоде

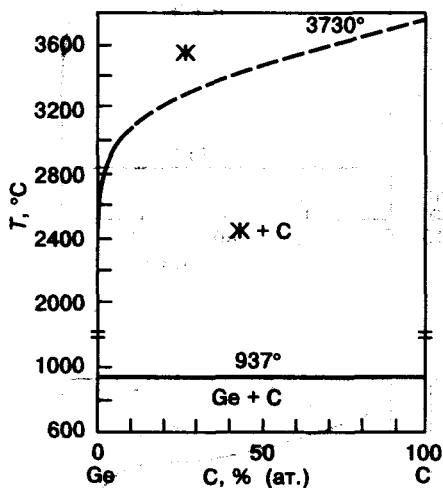


Рис. 25. Диаграмма Ge—C

7. Диаграммы германия с веществами, размещенными в третьем периоде

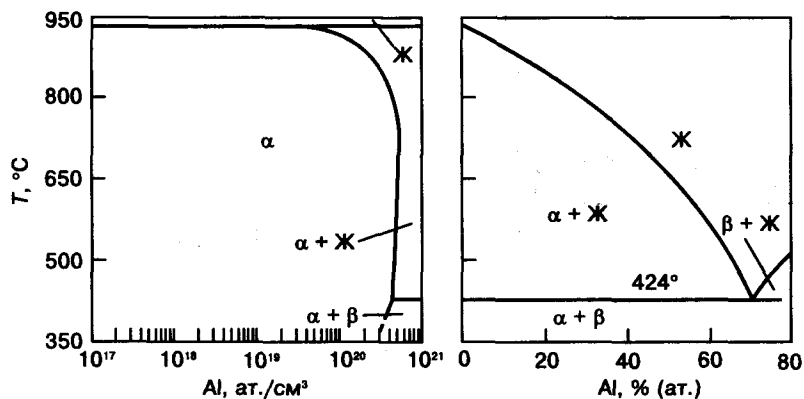


Рис. 26. Диаграмма Ge—Al
(слева — германиевый угол)

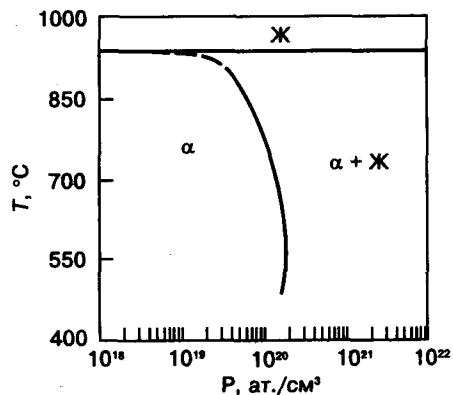


Рис. 27. Диаграмма Ge—P

8. Диаграммы германия с веществами, размещенными в четвертом периоде

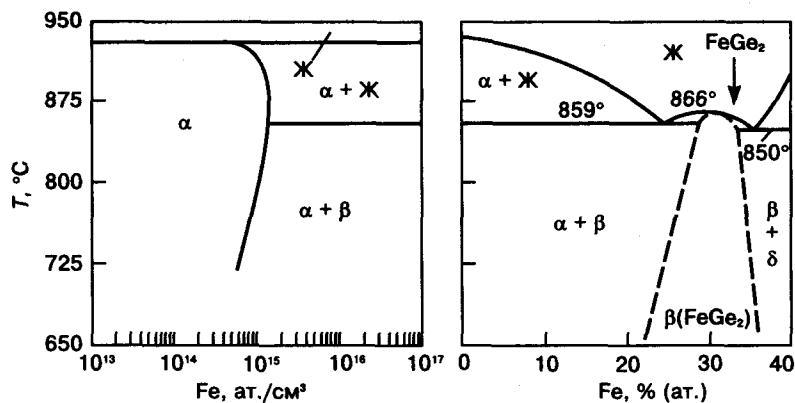


Рис. 28. Диаграмма Ge—Fe
(слева — германиевый угол)

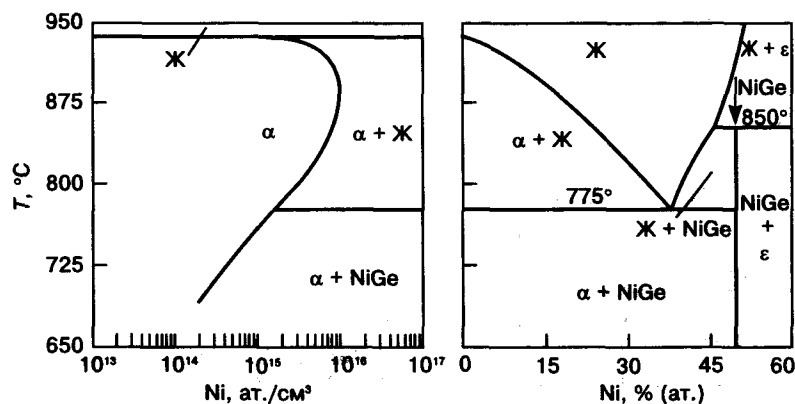


Рис. 29. Диаграмма Ge—Ni
(слева — германиевый угол)

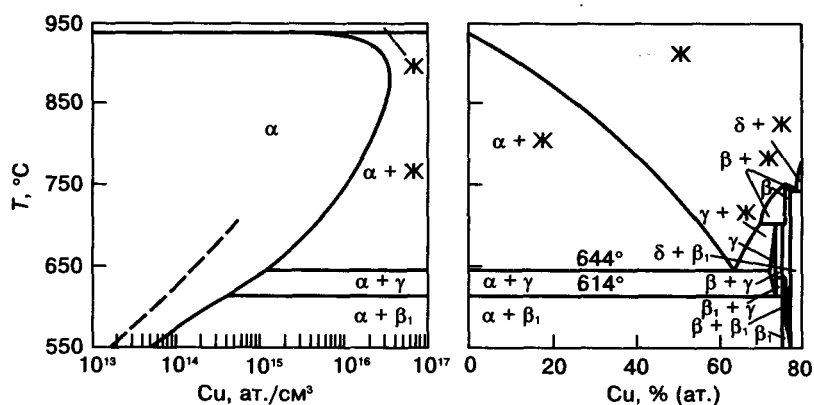


Рис. 30. Диаграмма Ge—Cu
(слева — германиевый угол)

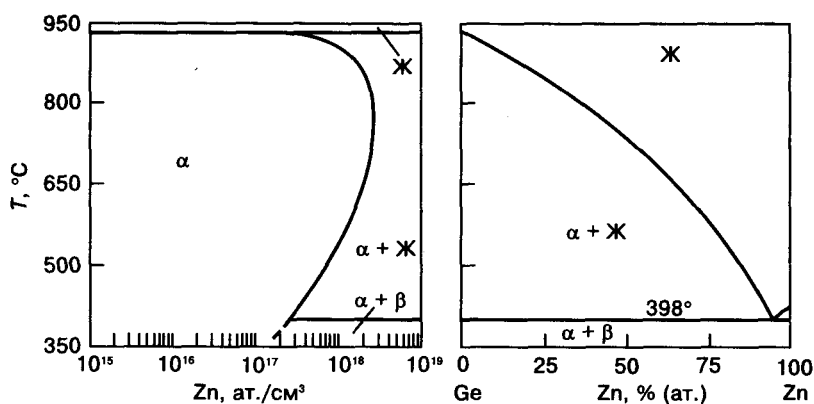


Рис. 31. Диаграмма Ge—Zn
(слева — германиевый угол)

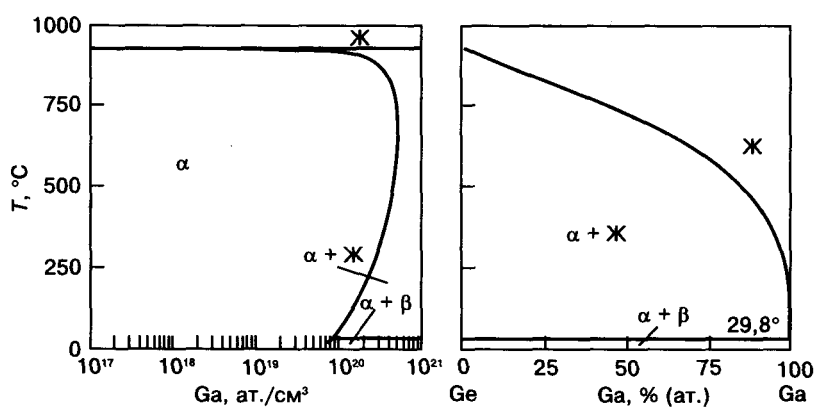


Рис. 32. Диаграмма Ge—Ga
(слева — германиевый угол)

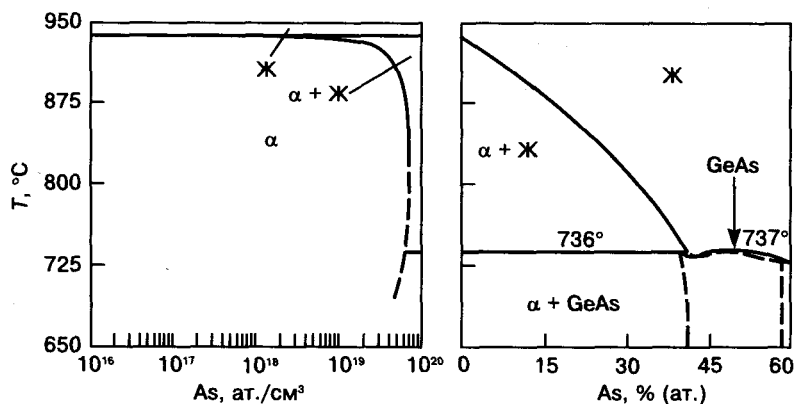


Рис. 33. Диаграмма Ge—As
(слева — германиевый угол)

9. Диаграммы германия с веществами, размещенными в пятом периоде

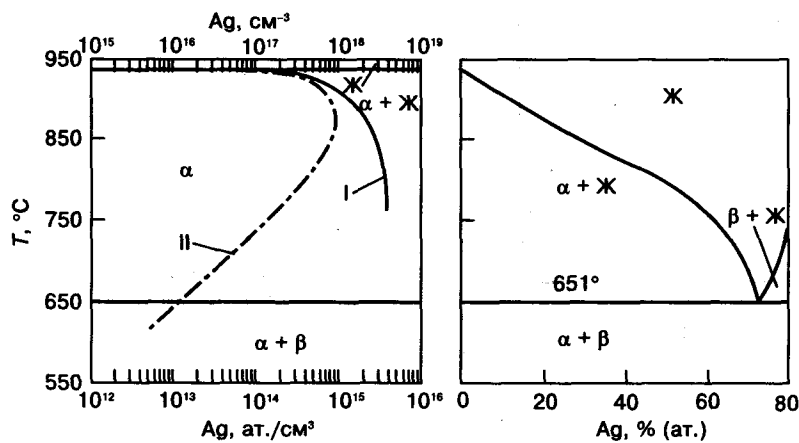


Рис. 34. Диаграмма Ge—Ag (слева — германиевый угол): I — солидус твердого раствора замещения (верхняя шкала концентраций); II — солидус твердого раствора внедрения (нижняя шкала концентраций)

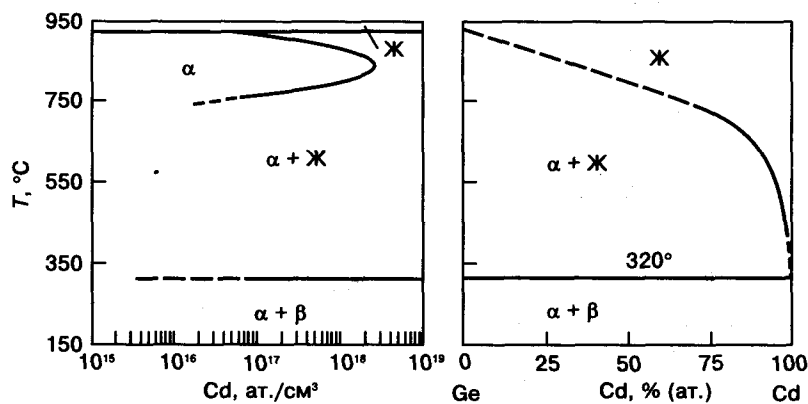


Рис. 35. Диаграмма Ge—Cd (слева — германиевый угол)

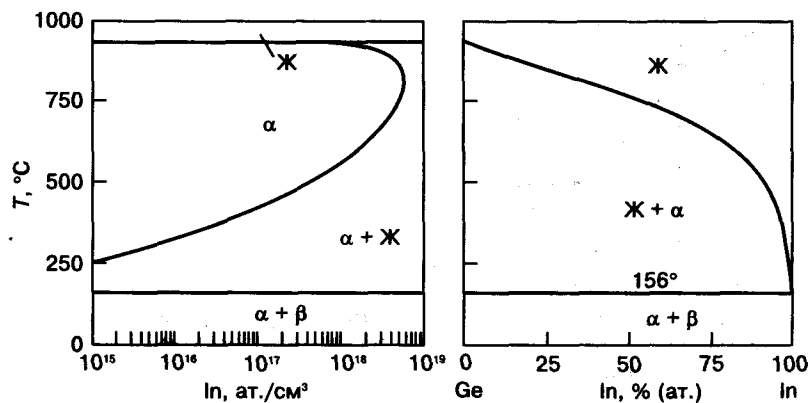


Рис. 36. Диаграмма Ge—In (слева — германиевый угол)

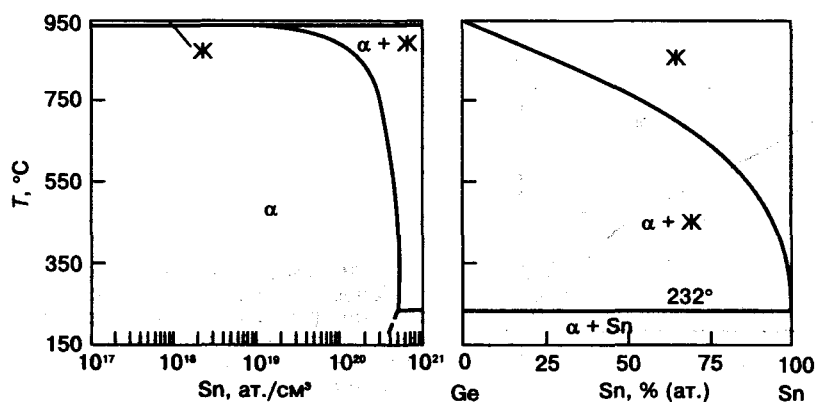


Рис. 37. Диаграмма Ge—Sn
(слева — германиевый угол)

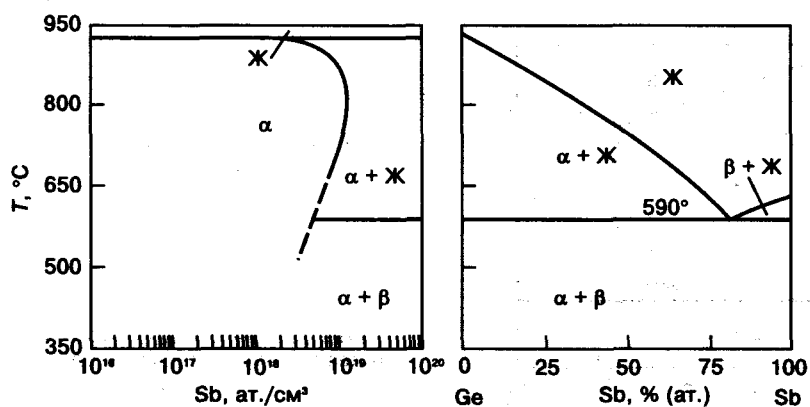


Рис. 38. Диаграмма Ge—Sb
(слева — германиевый угол)

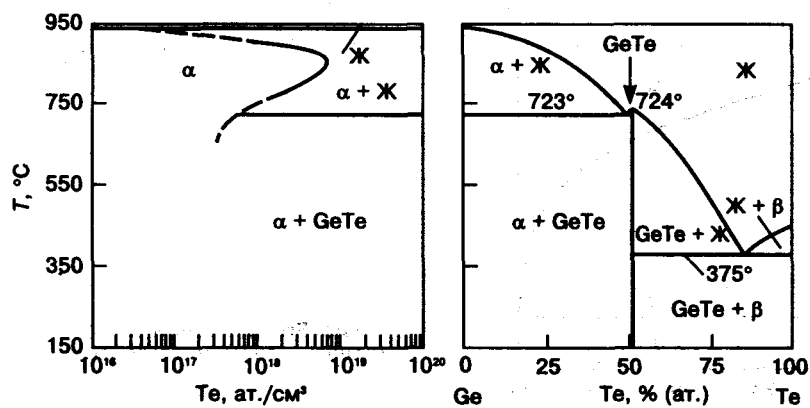


Рис. 39. Диаграмма Ge—Te
(слева — германиевый угол)

10. Диаграммы германия с веществами, размещенными в шестом периоде

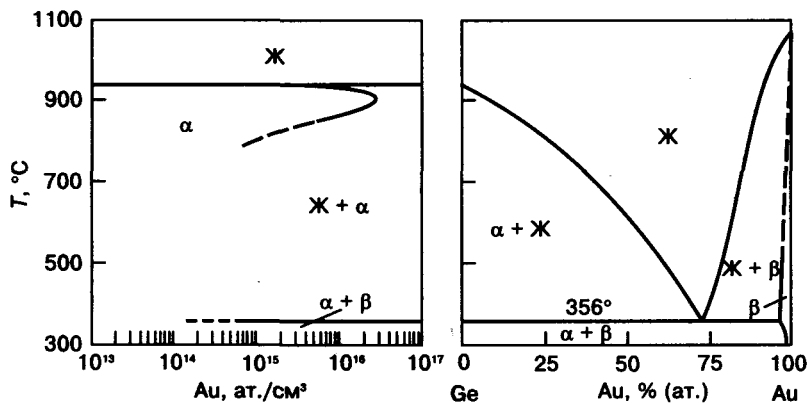


Рис. 40. Диаграмма Ge—Au (слева — германиевый угол)

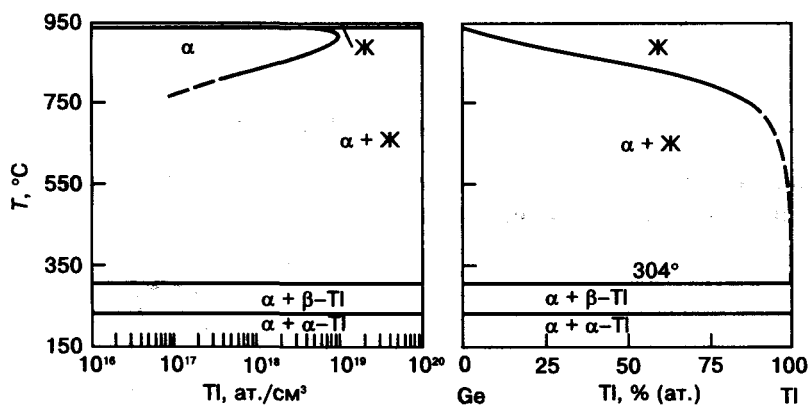


Рис. 41. Диаграмма Ge—Tl (слева — германиевый угол)

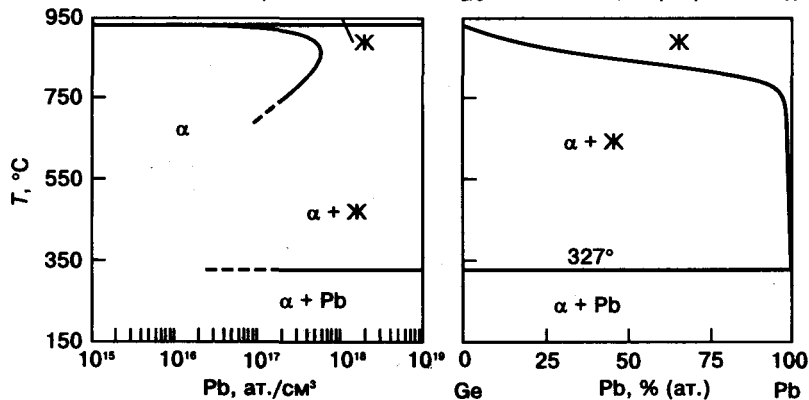


Рис. 42. Диаграмма Ge—Pb (слева — германиевый угол)

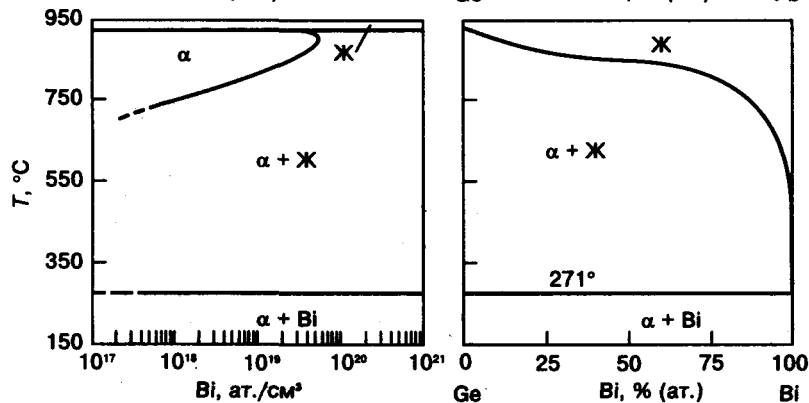


Рис. 43. Диаграмма Ge—Bi (слева — германиевый угол)

В. Двойные Т—Х-диаграммы систем, в которых образуются полупроводниковые соединения

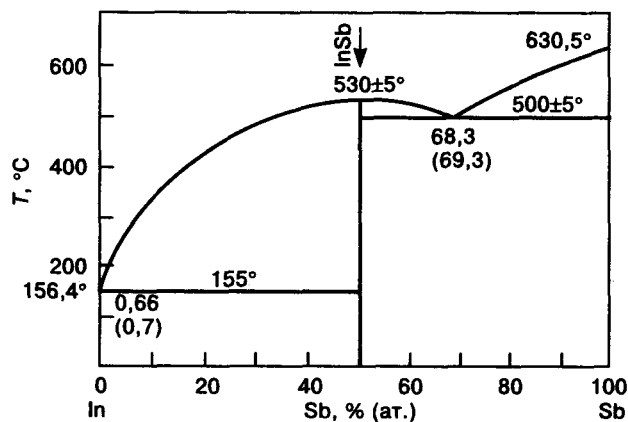


Рис. 44. Диаграмма In—Sb

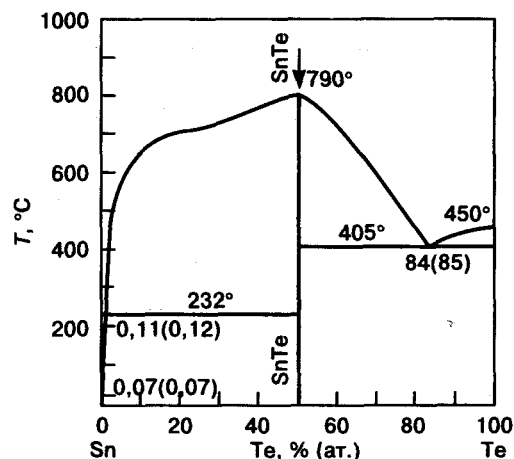


Рис. 45. Диаграмма Sn—Te

Г. Квазибинарные разрезы, образованные соединениями $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, в тройных системах типа $A_1^{\text{III}}-A_2^{\text{III}}-B^{\text{V}}$, $A^{\text{III}}-B_1^{\text{V}}-B_2^{\text{V}}$ и четверных системах типа $A_1^{\text{III}}-A_2^{\text{III}}-B_1^{\text{V}}-B_2^{\text{V}}$

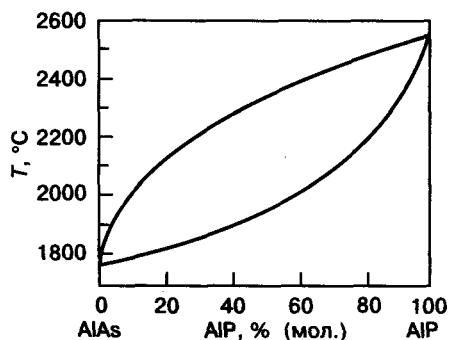


Рис. 46. Диаграмма AlAs—AIP
(расчетные данные)

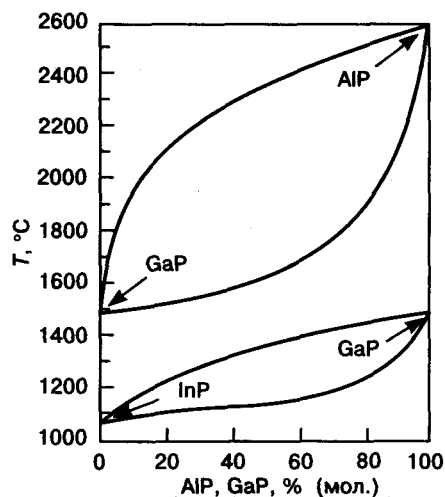


Рис. 47. Диаграммы
GaP—AIP и InP—GaP

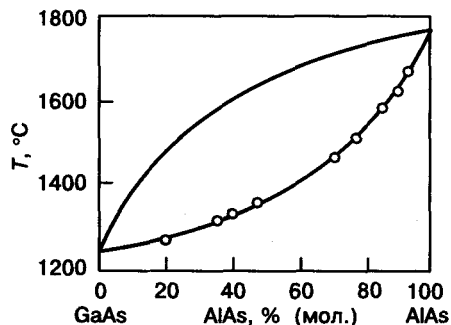


Рис. 48. Диаграмма системы GaAs—AlAs

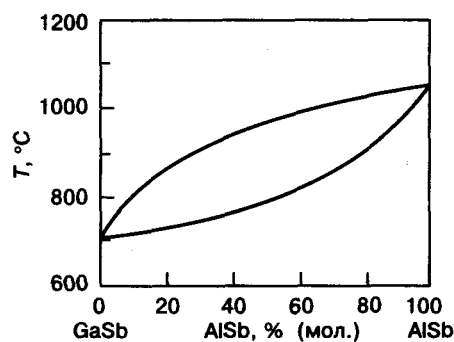


Рис. 49. Диаграмма системы GaSb—AlSb

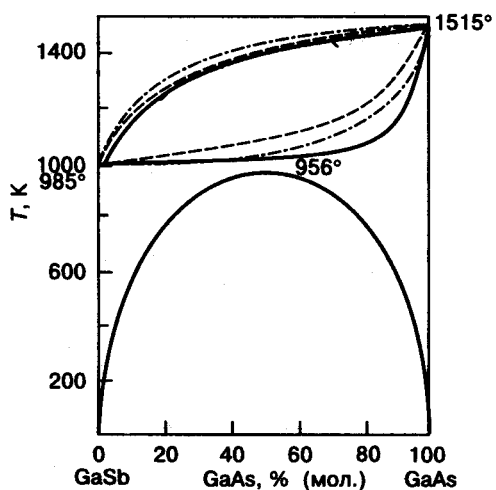


Рис. 50. Диаграмма системы GaSb—GaAs. Пунктирные кривые — расчетные в приближении теории идеальных растворов; сплошные — в приближении теории регулярных растворов

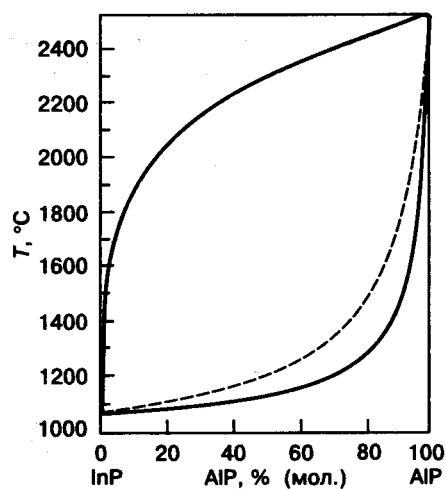


Рис. 51. Диаграмма системы InP—AlP

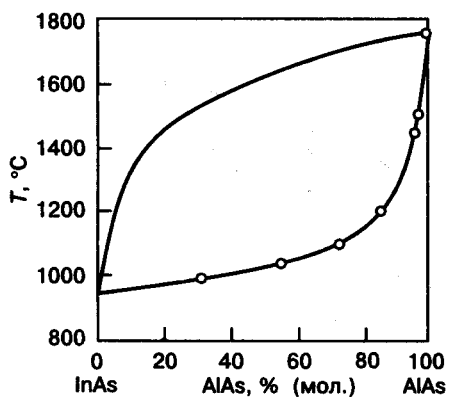
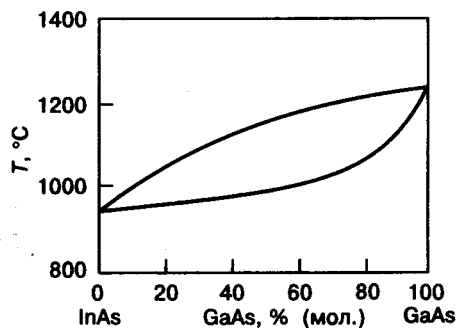


Рис. 52. Диаграмма системы InAs—AlAs



53. Диаграмма системы InAs—GaAs

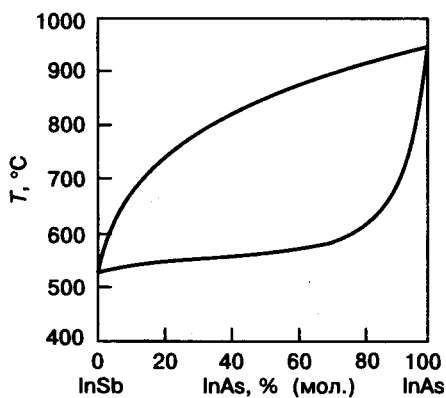


Рис. 54. Диаграмма системы InSb—InAs

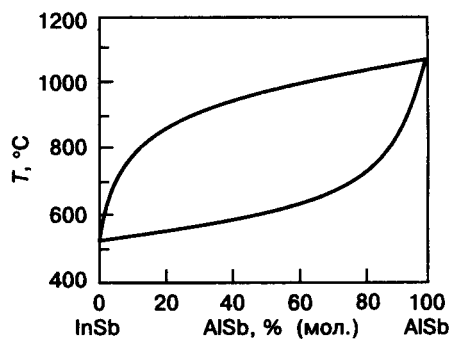


Рис. 55. Диаграмма системы InSb—AlSb

Д. Квазибинарные разрезы, образованные соединениями $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, в тройных системах типа $A_1^{\text{II}}-A_2^{\text{II}}-B^{\text{VI}}$, $A^{\text{II}}-B_1^{\text{VI}}-B_2^{\text{VI}}$ и четверных системах типа $A_1^{\text{II}}-A_2^{\text{II}}-B_1^{\text{VI}}-B_2^{\text{VI}}$

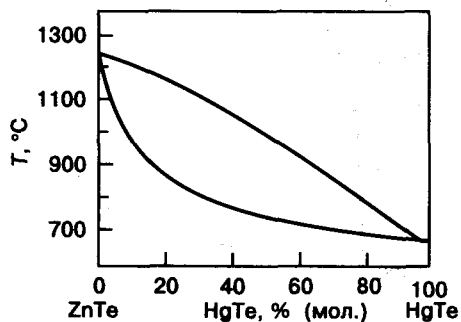


Рис. 56. Диаграмма системы ZnTe—HgTe

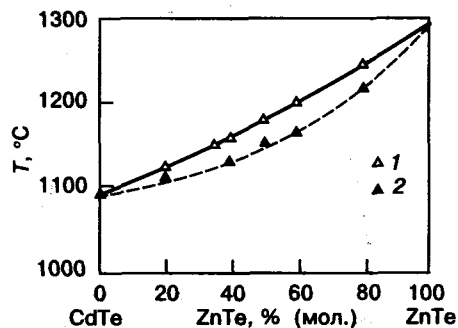


Рис. 57. Диаграмма системы CdTe—ZnTe:
1 — ликвидус; 2 — солидус (пунктиром — расчетный)

Е. Квазибинарный разрез, образованный соединениями типа $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ в тройной системе In—Te—Se

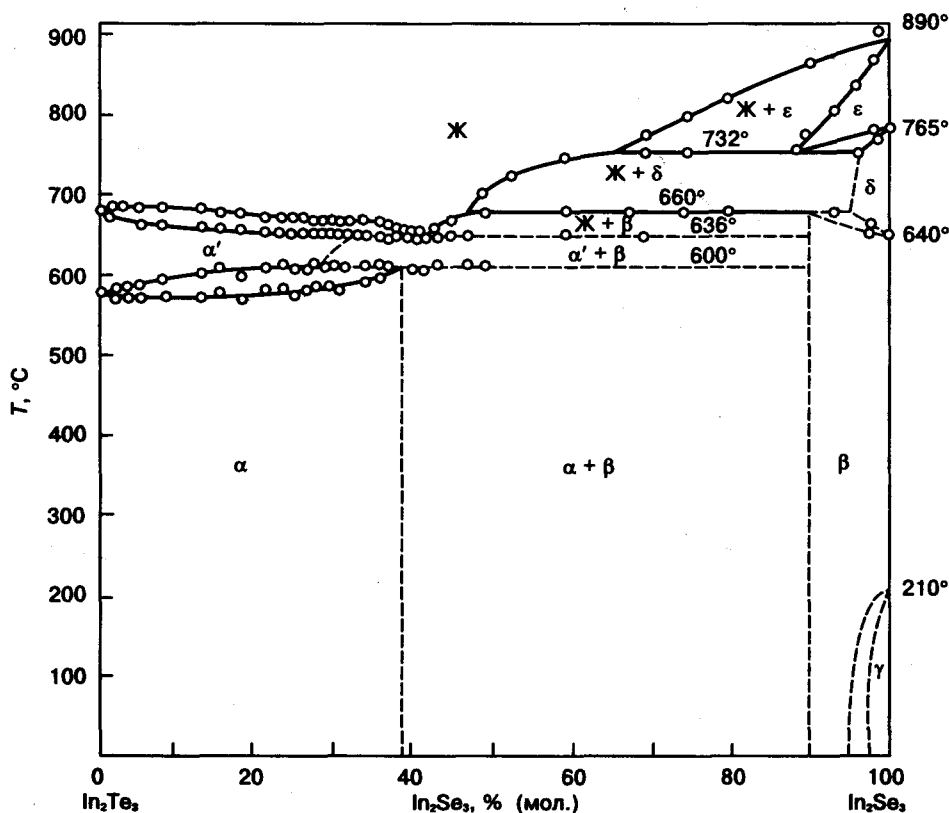


Рис. 58. Диаграмма системы In_2Te_3 — In_2Se_3

Ж. Квазибинарный разрез, образованный соединениями типа $A_2^V B_3^{VI}$ в тройной системе Bi—S—Te

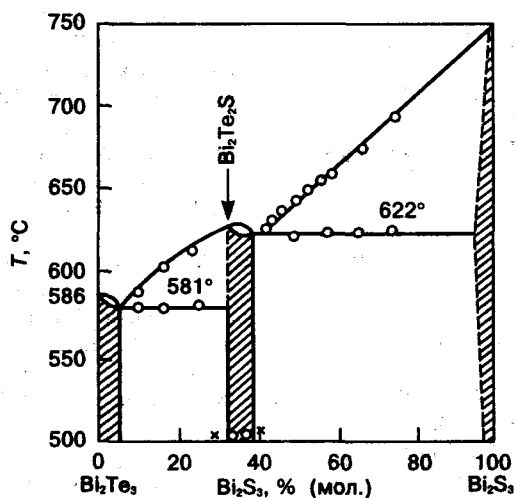


Рис. 59. Диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{S}_3$

З. Квазибинарный разрез, образованный соединениями типа $A^{IV}B_2^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$ в тройной системе Al—Si—O

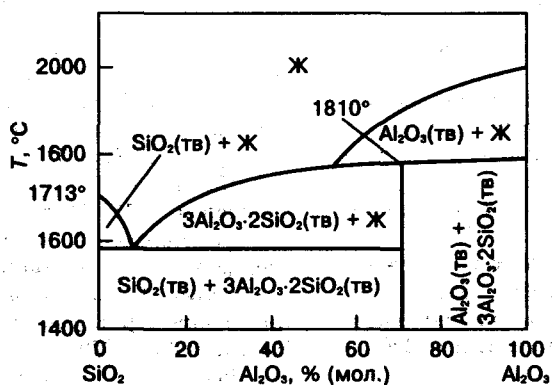


Рис. 60. Диаграмма системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$

Рекомендательный библиографический список

А. Основная литература

- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. – 3-е изд. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
- Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1990. – 686 с.
- Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1988. – 560 с.
- Горбачев В. В., Спицына Л. Г. Физика полупроводников и металлов. – М.: Металлургия, 1982. – 434 с.
- Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
- Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
- Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета, 2000. – 360 с.
- Иоффе А. Ф. Избранные труды: В 2-х т. – Л.: Наука. Ленинградское отд., 1974–1975.
- Киреев П. С. Физика полупроводников. – М.: Высш. шк., 1969. – 590 с.
- Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
- Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела (Кристаллы с дефектами). – М.: Высш. шк., 1993. – 352 с.
- Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 654 с.
- Матвеев А. Н. Атомная физика. – М.: Высш. шк., 1989. – 440 с.
- Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. – М.: Мир, 1991. – 670 с.
- Павлов П. В., Хохлов А. Ф. Физика твердого тела. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, 1993. – 490 с.
- Пасынков В. В., Сорокин В. С. Материалы электронной техники. – М.: Высш. шк., 1986. – 368.
- Питер Ю., Кардона М. Основы физики полупроводников / Пер. с англ. – М.: Физматлит, 2002. – 560 с.
- Рез И. С., Поплавко Ю. М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. – М.: Радио и связь, 1989. – 273 с.
- Рейли К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 472 с.
- Современная кристаллография: В 4-х т. / Под ред. Б. К. Вайнштейна. – М.: Наука, 1979–1989. (Сб. обзорных статей).

- Стройберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1999. – 528 с.
- Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука; Физматлит, 1995. – 302 с.
- Шалимова К. В. Физика полупроводников. – 2-е изд. – М.: Энергия, 1976. – 416 с.
- Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высш. шк., 1984. – 392 с.
- Фистуль В. И. Физика и химия твердого тела. – М.: Металлургия, 1995. – Т. 1. 480 с.; Т. 2. 320 с.
- Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник / Под ред. А. В. Новоселовой, В. Б. Лазарева. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
- Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. – М.: Высш. шк., 1975. – 302 с.

Б. Дополнительная литература (по разделам)

К первому разделу

- Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Электроны и фононы в металлах. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 334 с.
- Концевой Ю. А., Литвинов Ю. М., Фаттахов Э. А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. – М.: Связь, 1982. – 240 с.
- Крэкнелл А., Уонт К. Поверхность Ферми / Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1978. – 350 с.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Т. 17. Теория упругости. – М.: Наука, 1987. – 246 с.
- Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела. – М.: Химия, 1974. – 238 с.
- Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
- Полтавцев Ю. Г. Структура полупроводниковых расплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 176 с.
- Работнов Ю. Н. Механика деформируемого твердого тела. – М.: Наука, 1988. – 712 с.
- Регель А. Р., Глазов В. М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. – М.: Наука, 1982. – 320 с.
- Регель А. Р., Глазов В. М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука, 1978. – 306 с.
- Смит Р. Полупроводники / Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 558 с.
- Соколовская Е. М., Гузей Л. С. Металлохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 264 с.
- Товстолук К. Д. Полупроводниковое материаловедение. – Киев: Наук. думка, 1984. – 264 с.

Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: В 2-х т. / Пер. с англ. под ред. Ж. И. Алферова. – М.: Мир, 1983. – Т. 1. 380 с.; Т. 2. 332 с.

Ко второму разделу

Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 194 с.

Аморфные полупроводники / Пер. с англ.; Под ред. М. Бродски. – М.: Мир, 1982. – 420 с.

Аморфные полупроводники и приборы на их основе / Пер. с англ.; Под ред. И. Хамакавы. – М.: Металлургия, 1986. – 376 с.

Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. – М.: МИСИС, 2000. – 432 с.

Горелик С. С., Бабич Э. Н., Летюк Л. М. Управление структурой и свойствами ферритов в процессе рекристаллизации. – М.: Металлургия, 1984. – 110 с.

Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. – М.: Сов. радио, 1968. – 268 с.

Кекуа М. Г., Хуцишвили Э. В. Твердые растворы полупроводниковой системы германий–кремний. – Тбилиси: Мецниереба, 1985. – 176 с.

Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. – М.: Наука, 1982. – 400 с.

Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.

Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп / Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 478 с.

Мильвидский М. Г., Пелевин О. В., Сахаров Б. А. Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений. – М.: Металлургия, 1974. – 392 с.

Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая и др. – М.: Наука, 1975. – 220 с.

Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.

Сирота Н. Н. Физико-химическая природа фаз переменного состава. – Минск: Наука и техника, 1970. – 242 с.

Соболев В. В. Энергетическая структура узкозонных полупроводников. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 288 с.

Физика соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкмана. – М.: Наука, 1986. – 320 с.

К третьему разделу

Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1978. – 504 с.

Герасимов Я. И., Гейдериш В. А. Термодинамика растворов. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 184 с.

Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников. – М.: Наука, 1967. – 372 с.

Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.

Захаров А. М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами. – М.: Металлургия, 1985. – 134 с.

Зломанов В. П., Новоселова А. В. Р–Т–Х-диаграммы состояния систем металл–халькоген. – М.: Наука, 1987. – 208 с.

Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 326 с.

Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.

Петров Д. А. Двойные и тройные системы. – М.: Металлургия, 1986. – 250 с.

Петров Д. А. Четверные системы (новый подход к построению и анализу). – М.: Металлургия, 1991. – 282 с.

Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах / А. И. Казаков, В. А. Мокрицкий, В. А. Романенко, Л. Хитовал. – М.: Металлургия, 1978. – 138 с.

Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник / Под ред. В. С. Земскова, В. Б. Лазарева. – М.: Наука, 1978. – 198 с.

Уфимцев В. Б., Лобанов А. А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.

К четвертому разделу

Абдуллаев Г. Б., Джафаров Г. Д. Атомная диффузия в полупроводниковых структурах. – М.: Атомиздат, 1980. – 280 с.

Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Р. Кислород в монокристаллах кремния. – Киев: Интерпресс ЛТД, 1997. – 240 с.

Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.

Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.

Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. – Л.: Наука. Ленинград. отд-ние, 1972. – 384 с.

Боуэн Д. К., Таннер Б. К. Высокорастворяющая рентгеновская дифрактометрия и топография / Пер. с англ.: Отв. ред. И. Л. Шульпина. – Санкт-Петербург: Наука, 2002. – 274 с.

Бублик В. Т., Дубровина А. Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.

Булярский С. В., Светухин В. В. Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках. – Ульяновск, 2002. – 380 с.

Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. – М.: Наука, 1981. – 368 с.

Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. – М.: Наука, 1990. – 212 с.

Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 568 с.

Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 2000. – 358 с.

Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. – М.: Наука, 1981. – 352 с.

Деуреченский А. В. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. – М.: Наука, 1985. – 392 с.

Джафаров Г. Д. Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 288 с.

Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы / Пер. с англ.; Под ред. В. С. Вавилова. – М.: Мир, 1980. – 332 с.

Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз / Пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1991. – 446 с.

Кикоин К. А. Электронные свойства примесей переходных металлов в полупроводниках. – М.: Энергоиздат, 1991. – 310 с.

Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. – М.: Наука, 1970. – 340 с.

Козловский В. В. Модифицирование полупроводников пучками протонов. – Санкт-Петербург: Наука, 2003. – 270 с.

Легирование полупроводников методом ядерных реакций / Под ред. Л. С. Смирнова. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. – 180 с.

Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников (кремний и германий) / Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 296 с.

Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. – М.: Мир, 1977. – 562 с.

Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. – М.: Металлургия, 1984. – 284 с.

Нестеренко Б. А., Снитко О. Ф. Физические свойства атомарно чистой поверхности полупроводников. – Киев: Наук. думка, 1983. – 184 с.

Нефедов В. И., Черепин В. Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.: Наука, 1983. – 296 с.

Новиков И. И., Розин К. М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.

Ржанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1971. – 480 с.

Паалов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Высш. шк., 1987. – 240 с.

Полупроводниковые соединения группы $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ / В. В. Лазарев, В. Я. Шевченко, Я. Х. Гринберг, В. В. Соболев. – М.: Наука, 1978. – 256 с.

Свойства легированных полупроводниковых материалов: Сб. науч. трудов / Под ред. В. С. Земскова. – М.: Наука, 1990. – 256 с.

Скопление межузельных атомов в кремнии и германии. / А. Л. Асеев, Л. И. Федина, Д. Хель, Баргх. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991.

Судзуки Т., Ёсината Х., Такеути С. Динамика дислокаций и пластичность. – М.: Мир, 1989. – 296 с.

Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями / Под ред. В. М. Фистуля. – М.: Металлургия, 1987. – 232 с.

Фистуль В. И. Амфотерные примеси в полупроводниках. – М.: Металлургия, 1992. – 240 с.

Хирт Дж., Логе И. Теория дислокаций / Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.

Штремель М. А. Прочность сплавов: В 2-х ч. Ч. 1. Дефекты решетки. – М.: Металлургия, 1982. – 278 с.; Ч. 2. Деформация. – М.: МИСиС, 1997. – 526 с.

К пятому разделу

Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. – М.: Наука, 1977. – 304 с.

Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – М.: Наука, 1972. – 320 с.

Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 568 с.

Дорфман В. Ф. Синтез твердотельных структур. – М.: Металлургия, 1986. – 274 с.

Космическое материаловедение. (Введение в научные основы космической технологии) / Под ред. Б. Фойербахера, Г. Хамахаера, Р. Наумана; Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 480 с.

Крапухин В. В., Соколов И. А., Кузнецов Г. Д. Технология материалов электронной техники (Теория процессов полупроводниковой технологии). – 2-е изд. – М.: МИСиС, 1995. – 496 с.

Лазарев В. Б., Краснов В. Г., Шаплыгин И. С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. – М.: Наука, 1979. – 168 с.

Материалы электронной техники: В 2-х ч. / Отв. ред. Ф. А. Кузнецов, М. В. Мохосоев. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983. – Ч. I. 217 с.; Ч. II. 192 с.

Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. – 3-е изд. – М.: Металлургия, 1978. – 392 с.

Палатник Л. С., Сорокин В. К. Материаловедение в микроэлектронике. – М.: Энергия, 1978. – 280 с.

Палатник Л. С., Сорокин В. К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения. – М.: Энергия, 1973. – 296 с.

Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок / Отв. ред. Ф. А. Кузнецов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981. – 278 с.

Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок / Отв. ред. Ф. А. Кузнецов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 198 с.

Получение профилированных монокристаллов и изделий способом Степанова / П. И. Антонов,

Л. М. Затуловский, А. С. Костычев и др. – Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1981. – 280 с.

Романенко В. Н. Управление составом полупроводниковых кристаллов. – М.: Металлургия, 1976. – 368 с.

Росадо Л. Физическая электроника и микроэлектроника / Пер. с исп. – М.: Высш. шк., 1991. – 352 с.

Рост кристаллов: Т. VIII—XVIII. – М.: Наука, 1968—1990.

Смородина Т. А., Шефтель Н. Н., Цуранов А. П. Вхождение примесных центров в кристаллический слой полупроводника. Процессы образования монокристаллических слоев для микроэлектроники. – Л.: Наука, 1986. – 174 с.

Строителев С. А. Кристаллохимический аспект технологии полупроводников. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1976. – 192 с.

Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – М.: Высш. шк., 1990. – 424 с.

Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червонный и др. – М.: Металлургия, 1992. – 408 с.

Технология СБИС: В 2-х кн. / Под ред. С. Зи; Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – Кн. 1. 404 с.; Кн. 2. 454 с.

Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. – М.: Атомиздат, 1978. – 352 с.

Фистуль В. И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. – М.: Металлургия, 1986. – 274 с.

Чистяков Ю. Д., Райнова Ю. П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. – М.: Металлургия, 1979. – 408 с.

Шур М. Современные приборы на основе арсенида галлия / Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 434 с.

Эдельман Ф. Л. Структура компонентов БИС. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1980. – 256 с.

Рекомендуемые задачки

Антипов Б. Л., Сорокин В. С., Терехов В. А. Материалы электронной техники: Задачи и вопросы. – М.: Высш. шк., 1990. – 208 с.

Переломова Н. Б., Тагиева М. М. Задачник по кристаллофизике. – М.: Наука, 1972.

Сборник задач по физике полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, И. В. Карпенко, А. Г. Миронов. – М.: Наука, 1978. – 144 с.

Предметный указатель

А

Автолегирование 441

Адгезия 437

Адсорбция 291, 437

Аккомодация 437

Акустика линейная 56

– нелинейная 56

Акустические поверхностные волны 56

– свойства 56

Акустооптическое взаимодействие 57

Акустоэлектронное взаимодействие 57

Акцептор 251, 301

Алмаз 97

Аморфизация 354, 361

Антиферромагнетизм 59, 61, 87

Арсенид галлия 116

Атом отдачи 354

Атомная реконструкция поверхностей 297

Аустенит 382

Б

Бародиффузия 323

Бездиффузионная кристаллизация 219

Бертоллиды 216

Бор 84

Бриллюэна зона 31, 78

Бюргерса вектор 264

– контур 264

В

Вакансионный механизм 330

Вакансия 251

Валентная зона 10, 94

Возврат 432

Время релаксации 151

Вынужденное излучение 53

Вюрцит 70, 74, 111

Г

Галлий 84

Гексаферриты 160

Германий 95, 100, 101, 133

Гетеродиффузия 323

Геттерирование 321, 427

Геттеры 272

Гистерезиса петля 63

Граница двойниковая 281

Границы внутрифазные 181, 279

– высокоугловые (большеугловые) 279, 280

– зерен 433

– когерентные 338

– кручения 279

– малоугловые 279

- межфазные 181, 284
- некогерентные 338
- случайные (общего типа) 280
- специальные 280

Д

- Дальтониды 216
- Двойники 270
- Двойникование 270
- Деградация свойств полупроводниковых устройств 14
- Дендриты 219
- Дефект антиструктурный 119, 252
 - по Френкелю 252
 - упаковки внедрения 270
 - — вычитания 270
 - по Шотки 251
- Деформационное разупорядочение 207
- Деформация двойникованием 416
 - пластическая 66, 264, 414
 - упругая 65
- Диаграмма фазовая 207
- Диаграммы фазовых равновесий:
 - AlAs—AlP 468
 - Au—Cu 206
 - Bi—Sb 192
 - Bi—Te 187
 - Bi₂Te₃—Bi₂S₃ 471
 - Bi₂Te₃—Sb₂Te₃ 192
 - Cd—Te 127
 - CdTe—HgTe 127, 128
 - CdTe—ZnTe 470
 - Co—C 221
 - Cr—Si 458
 - Cu 455
 - Cu—Au 207
 - Cu—Ni 192
 - Cu₂Al₃ 381
 - Fe 455
 - Fe—C 213
 - Fe—Si 458
 - Ga—In—As—Sb 121
 - Ga—In—P—As 121
 - Ga—In—P—Sb 121
 - GaAs—AlAs 123, 468
 - GaP—AlP 468
 - GaSb—AlSb 123, 468
 - GaSb—GaAs 469
 - Ge—Ag 465
 - Ge—Al 463
 - Ge—As 464
 - Ge—Au 467
 - Ge—Bi 467
 - Ge—C 462
 - Ge—Cd 465
 - Ge—Cu 464
 - Ge—Fe 463
 - Ge—Ga 464
 - Ge—In 465
 - Ge—Ni 463

- Ge—P 463
- Ge—Pb 467
- Ge—Sb 466
- Ge—Si 184, 192, 460
- Ge—Sn 466
- Ge—Te 466
- Ge—Ti 467
- Ge—Zn 464
- HgTe—CdTe 128
- In—As 244
- In—Sb 468
- In—Si 461
- In₂Te₃—In₂Se₃ 470
- InAs—AlAs 469
- InAs—GaAs 469
- InAs—InP 184
- InP—AlP 469
- InP—GaP 468
- InSb—AlSb 469
- InSb—GaSb 123
- InSb—InAs 469
- Ni—Si 459
- Ni—C 221
- PbTe—SnTe 139
- Si 455
- Si—Ag 461
- Si—Al 457
- Si—As 460
- Si—Au 190, 462
- Si—B 456
- Si—C 456
- Si—Co 458
- Si—Cu 459
- Si—Fe 190
- Si—Ga 460
- Si—O 456
- Si—P 457
- Si—S 457
- Si—Sb 461
- Si—Sn 461
- Si—Zn 459
- SiO₂—Al₂O₃ 471
- Sn 455
- Sn—Te 468
- ZnTe—HgTe 470

Диамагнетизм 59

Диоксид кремния 149, 164

Дислокации 263

- влияние на свойства 277
- в решетке алмаза 270
- источники зарождения 273

Дислокации, движение их:

- диффузионным переползанием 277
- поперечным скольжением 276
- скольжением 276

Дислокации, типы их:

- винтовые 264
- зернограницные 283
- краевые 264
- несоответствия 411

- полные 268
 - расщепленные (растянутые) 269
 - сидячие Франка 270
 - частичные 268
 - Диффузии законы 322, 324
 - механизмы 330
 - Диффузия 322
 - восходящая 323
 - встречная 345
 - вынужденная 323
 - граничная 336
 - диссоциативная 332
 - поверхностная 338
 - реактивная 346
 - свободная 323
 - Диэлектрики 14, 148
 - активные 14, 149, 151
 - пассивные 14, 149
 - Диэлектрическая проницаемость 45
 - Донор 251, 301
 - Дырки 10
- З**
- Закалка 428
 - Закон Видемана—Франца 46
 - Вульфа—Брэга 31
 - Гаука 66
 - действующих масс 119
 - Кулона 45
 - Периодический 25
 - Фика второй 324
 - Фика первый 322
 - Фурье (основной закон теплопроводности) 46
 - Зона валентная 10
 - запрещенная 10, 94
 - проводимости 10, 11, 94
 - Зуб текучести 66, 274

И

- Излучение инфракрасное 51
 - неполяризованное 54
- Изобарно-изотермический потенциал 89
- Изотоп 25, 350
- Инверсия населенности 53, 162
- Интегральная схема 12, 13
- Ионная имплантация 353
- Ионная связь 109
- Иоффе постулат 167

К

- Каналирование 357
- Карбид кремния 130
- Кварц 70, 149, 152, 165
- Квазибинарные разрезы 234
 - построение их 234
- Квантовые числа 22
- Конода 224
- Константа равновесия 253
- Концентрационное разупорядочение 122, 207

- Концентрационный треугольник 222
- Коэрцитивная сила 63
- Коэффициент активности компонента 183
 - ближнего порядка 204
 - дальнего порядка 204
 - диффузии 324
 - объемного теплового расширения 49
 - распределения 183, 198
 - сжимаемости 38
 - теплопроводности 46
 - термического расширения 37
- Краудинный механизм 331
- Кремний 95, 100, 133
- Кремния оксид 450
- Кристаллизация 183, 361
 - из расплава 221
 - из раствора 221
- Кристаллит 70
- Критический зародыш 368
- Кюри точка 151

Л

- Легирование 300
 - нейтронами 350
 - протонами 351
- Ликвидус
 - линия 191
 - поверхность 225
- Люминесценция 52, 164
 - резонансная 53
 - рекомбинационная 53
 - спонтанная 53

М

- Магнитная восприимчивость 59
 - проницаемость 59
- Магнитострикция 64
- Мартенсит 382, 430
- Мартенситное превращение 220, 367, 382
- Металлизация 13, 88, 288, 348, 447
- Металлические пленки 436, 447
- Металлы 76
 - переходные 26, 76, 85
 - простые 76, 81
- Методы выращивания монокристаллов 395
 - Бриджмена 395
 - Чохральского 395
- Механизм кольцевой 331
 - межузельный 331
 - обменный 331
 - Фольмера—Вебера 440
 - Франка—Ван-дер-Мерве 438
 - Франка—Рида 275
- Механические смеси 181
- Микровыделения 429
- Микротвердость 420
- Модуль упругости 66
 - Юнга 38
 - сдвига 66
- Модуляция 55

Монокристалл бездислокационный 275

Н

Намагниченность 59

Нанокристаллические материалы 289

Нанокристаллы 289

Нанотрубки 99

Наномонокристаллы 289

Нанотехнология 442

Напряжение сдвига критическое 268

Напряжения Пайерлса 267

— термопластические 410

— термоупругие 409

— упругие 251, 287, 409, 410

— — макро 409, 410

— — микро 251, 287

Начальная магнитная проницаемость 59

Нитрид галлия 124

Нитриды элементов IIIВ подгруппы 124

О

Область гомогенности 117, 215

Обратная плотность совпадающих узлов 280

Обратное рассеяние частиц 357

Оптические квантовые генераторы 52, 115, 313

Остаточная индукция 63

Отжиг 426

Отпуск 428, 430

Отражение света 55

П

Пайерлса барьер 267, 417

Парамагнетизм 59, 60

Парамагнетик 87

Переходы внутризонные 161

— межзонные 161, 162

— непрямозонные 101, 115

— прямозонные 115

Перовскит 153, 154

Пироэлектрик 158

Пленки аморфные 445

— поликристаллические полупроводников 443

— поликристаллического кремния 444

Плотность упаковки 13

Поверхностное микролегирование 294

Поверхность Ферми 83

Поглощение света 51

Подвижность носителей заряда 41

Полигонизация 433

Поликристалл 181, 279

Полиморфизм 88, 382

Полиморфное превращение 131

Полиптипия 131

Политропия 306

— примеси 220, 306

Полупроводники алмазоподобные 110, 143

— компенсированные 306

— непрямозонные 101, 102

— элементарные 95

Полюсная фигура 422

Поляризация 45, 148

— в диэлектриках 150

— ионная 72

— спонтанная 151

— электронная 72

Поляризованный свет 54

Поляризуемость 72

Порог хладноломкости 67

Порядок ближний 169, 203

— дальний 169, 204

Постоянная Маделунга 71, 72

Правило Вегарда 122

— Горюновой 110

— Музера—Пирсона 109, 142

— фаз Гиббса 182, 183

— Шмида 267, 416

— Юм—Розери 90, 110

Предел прочности 66

— текучести 66

— упругости 66

Примеси:

— в квантовых генераторах 53

— в полупроводниках 313

Примеси, их типы:

— амфотерные 301

— буферные 292

— в квантовых генераторах 53

— в полупроводниках 313

— внедрения 300

— глубокие 163

— замещения 300

— изовалентные 44, 301, 314

— неактивные 301

— неизовалентные 44, 301

— поверхностно—активные 292

— поверхностно—инактивные 292

— фоновые 12, 300, 318

— электрически активные 301

Принцип Ле—Шателье 259

— непрерывности 187

— соответствия 187

Проводимость ионная 41

— прыжковая 41, 43

Прозрачность среды 55

Псевдоморфизм 441

Пьезоэлектрики 151

Пьезоэлектрическое взаимодействие 57

Пьезоэффект обратный 151

— прямой 151

Р

Равновесное состояние 194

Радиус атомный 74

— ионный 71, 73

— металлический 35

— октаэдрический 78

— тетраэдрический 78

Разрушение пластическое 67

— хрупкое 67

Распад пересыщенного твердого раствора 186, 379

— спинодальный 368

Распыление поверхностных атомов 354

Раствор внедрения 180, 259

— вычитания 180, 259

— замещения 180, 259

— твердый 180

Рекристаллизация 433

— вторичная 434

— первичная 434

— собирательная 434

Ретроградная растворимость 212

Решетка обратная 32

— прямая 32

— кристаллическая 180

С

Самодиффузия 323

Сапфир 83

Сверхпроводимость 88

Сверхрешетка 294, 441

Сверхструктура 206

Свойства магнитные 58, 86

— механические 65

— оптические 51

— структурно-нечувствительные 40

— структурно-чувствительные 41

— тепловые 46

— ферромагнитные 87

— электрические 41

— электрооптические 156

Связи гетеродесмические 22

— гибридные 109

— гомодесмические 21

Связь Ван-дер-Ваальса 20, 75

— ионная 20, 68

— ковалентная 20, 109

— металлическая 20

Сегнетоэлектрики 153

Седловинная точка 234

Силициды 348

Синтез 431

— твердофазный 431

Скорость звука 56

Слои поликристаллические 438

Соединения конгруэнтно плавящиеся 215

— инконгруэнтно плавящиеся 215

Солитус линия 192

— поверхность 225

Солнечная энергетика 11

Солнечные элементы 173

Составляющая электронная 46

— фононная 46

Спекание 431

Старение 428

Статические искажения 44

Степень интеграции 13, 353, 448

Сублимация 76

Субструктура 445

Сфалерит 111

Т

Твердотельная электроника 9

Текстура аксиальная 423

— деформации 422

— пленок 422

— полная 423

Текстуры рассеяние 423

Температура Курнакова 202

— Кюри 61

— Нееля 61

Температурное разупорядочение 207

Тепловое расширение 49

Теплота испарения 189

— плавления (кристаллизации) 189

— сублимации 33, 189

Термическая обработка 425

Термический пик 358

Термодинамическая вероятность 201

Термодиффузия 323

Термодоноры 134, 278, 319

Термоинверсия кремния 278

Термоконверсия 319

Термоциклирование 427

Тетраэдрические пустоты 78

Титанат бария 70, 154

Томпсона тетраэдр 270

Транзистор 13

Триангуляция тройной системы 234

У

Ударная вязкость 67

Удельное электрическое сопротивление 41

Ультрафиолетовое излучение 51

Упорядочение 122

— в твердых растворах 122

Уравнение

— Аррениуса 333

— Шредингера 22

Уравнения Хэма, Авраами и Колмогорова 380

Уровень в запрещенной зоне 301

— глубокий 303

— мелкий 303

— Ферми 30

Уровни метастабильные 313

Условный предел текучести 66

Ф

Фаза 180

Фаза поверхностная 290

— макро 289

— нано 289

Ферми распределение 94

Ферризмagnetизм 59, 64

Ферриты 64

Ферриты-гранаты 160

Ферриты-шпинели 160

Ферромагнетизм 59, 61

Фононы 46, 48, 51
 Франка критерий 266
 Френкеля пара 252
 Фуллерен 98
 Фуллерены, соединения их 141

Х

Химический потенциал 182

Ц

Центры окраски 262

Э

Электреты 156
 Электроакустические преобразователи 56
 Электродиффузия 323, 337, 449
 Электроника 9
 Электроника вакуумная 9
 Электронный парамагнитный резонанс 61
 Электроотрицательность 68, 301
 Электропроводность 41
 — диэлектриков 43
 — ионная 43
 — металлов 43, 77

— полупроводников 42
 — удельная 41
 — электронная 41
 Энергия активации диффузии 323, 333
 — магнитной кристаллографической
 анизотропии 62
 — наклепа 424
 Энтропия колебаний 201
 — конфигурационная 201
 Эпитаксиальная технология 12
 Эпитаксиальный слой 435
 Эпитаксия:
 — гетероэпитаксия 435
 — гомоэпитаксия 435
 Эпюры упругих напряжений 412
 Эффект акустоэлектрический 57
 — магнитоупругий 65
 — Киркендалла 345

Я

Ядерное легирование 349
 Ядерный магнитный резонанс 61
 Ячеистая структура 416

Учебник для вузов

Горелик Семен Самуилович
 Дашевский Михаил Яковлевич

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

Редактор М. И. Воронова
 Корректор Н. А. Ростовская
 Компьютерная верстка А. А. Космынина

ИБ № 16

ЛР № 020777 от 13.05.98
 Подписано в печать 29.09.03. Формат 84х108/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.
 Печ. л. 30. Усл. п. л. 45,83. Уч. изд. л. 48,5. Тираж 2000.
 Изд. № 188/033-а. Заказ № 8816

•МИСИС•, Г-99, 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

Отпечатано в ППП «Типография «Наука» 121099, Москва, Шубинский пер., 6

НЕКОТОРЫЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Постоянная	Обозначение	Числовое значение
Масса покоя электрона	m_0	$9,10938188 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	m_p	$1,67262158 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,67492716 \cdot 10^{-27}$ кг
Отношение массы покоя протона к массе покоя электрона	m_p/m_0	1836,1526675
Заряд электрона	e	$1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Магнетон Бора	M_B	$9,274078 \cdot 10^{-24}$ Дж · Тл ⁻¹
Постоянная Планка	h $\hbar = h/2\pi$	$6,62606876 \cdot 10^{-34}$ Дж · с = $4,14 \cdot 10^{-15}$ эВ · с $1,054571596 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Постоянная Больцмана	k	$1,3806503 \cdot 10^{-23}$ Дж · К ⁻¹ = $= 8,617342 \cdot 10^{-5}$ эВ · К ⁻¹
Число Авогадро	N_A	$6,02214199 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	$F = eN_A$	$96485,3415$ Кл · моль ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	$R = kN_A$	$8,314472$ Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
Радиус первой боровской орбиты	a_0	$0,52917706 \cdot 10^{-10}$ м
Скорость света	c	$2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Гравитационная постоянная	g	$6,6720 \cdot 10^{-11}$ Н · м ² · кг ⁻²
Атомная единица массы (10^{-3} кг · моль ⁻¹ / N_A)	а.е.м	$1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг

ЕДИНИЦЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-4} \text{ мкм} = 10^{-1} \text{ нм}$
 $1 \text{ рад} = 57^{\circ}17'44,8'' = 57,3^{\circ} = 3,44 \cdot 10^{3'} = 2,06 \cdot 10^{5''}$
 $1 \text{ г/см}^3 = 10^3 \text{ кг/см}^3 = 1 \text{ т/м}^3$
 $1 \text{ дин} = 10^{-5} \text{ Н} = 1,02 \cdot 10^{-9} \text{ кгс}$
 $1 \text{ атм} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,01 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2 = 1,03 \text{ кгс/см}^2$
 $1 \text{ мм рт. ст.} = 1,33 \cdot 10^2 \text{ Па} = 1,33 \text{ гПа} = 13,6 \text{ мм вот. ст.}$
 $1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж} = 1,02 \text{ кгс} \cdot \text{м} = 2,39 \cdot 10^{-8} \text{ кал} = 6,24 \cdot 10^{11} \text{ эВ}$
 $1 \text{ Кл} = 3 \cdot 10^9 \text{ ед. СГСЭ} = 0,1 \text{ ед. СГСМ}$
 $1 \text{ А} = 3 \cdot 10^9 \text{ ед. СГСЭ} = 0,1 \text{ ед. СГСМ}$
 $1 \text{ В} = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{ ед. СГСЭ} = 10^8 \text{ ед. СГСМ}$
 $1 \text{ Ф} = 8,99 \cdot 10^{11} \text{ см} = 10^{-9} \text{ ед. СГСМ}$
 $1 \text{ Ом} = 1,11 \cdot 10^{-12} \text{ ед. СГСЭ} = 10^9 \text{ ед. СГСМ}$
 $1 \text{ Тл} = 3,34 \cdot 10^{-7} \text{ ед. СГСЭ} = 10^4 \text{ Гс}$
 $1 \text{ Гн} = 1,11 \cdot 10^{-12} \text{ ед. СГСЭ} = 10^9 \text{ см}$
 $1 \text{ А/м} = 3,77 \cdot 10^8 \text{ ед. СГСЭ} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ Э}$

ПРИСТАВКИ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ КРАТНЫХ И ДОЛЬНЫХ ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ

Пико (п)	10^{-12}
Нано (н)	10^{-9}
Микро (м)	10^{-6}
Милли (мк)	10^{-3}
Санتي (с)	10^{-2}
Деци (д)	10^{-1}
Дека (да)	10^1
Гекто (г)	10^2
Кило (к)	10^3
Мега (М)	10^6
Гига (Г)	10^9
Тера (Т)	10^{12}