1964 г. Февраль *Т. LXXXII, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.311.33

ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЧИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВ *)

Г. Гейланд

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение 325
II. Описание полупроводниковой поверхности с помощью моделей 327
III. Получение чистых поверхностей 346
IV. Свойства чистых полупроводниковых поверхностей 356
V. Обсуждение 377
Цитированная литература 384

I. ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Физические и химические явления на поверхности полупроводников

Теоретически обычно рассматривают бесконечный кристалл. Однако размеры реального кристалла конечны и влиянием поверхностей пренебрегать нельзя. Решающее влияние на его свойства оказывают такие нарушения решетки, как дислокации, вакансии и включения примесных атомов. Эти нарушения на поверхности кристалла выражены особенно резко. Даже идеальная поверхность без локализованных дефектов решетки и без включений примесных атомов отличается тем, что на ней внезапно обрывается периодичность решетки. Атомы самого верхнего ряда уже не будут окружены соседями со всех сторон. Кроме того, поверхность кристалла вообще бывает покрыта примесными атомами.

Успешное развитие физики полупроводников объясняется отчасти тем, что поверхность кристалла перестали рассматривать только как источник нежелательных эффектов, а начали систематически изучать ее свойства. С изучением явлений на полупроводниковых поверхностях тесно связано развитие кристаллических выпрямителей и транзисторов. Явления на полупроводниковых поверхностях одинаково интересуют как физиков, так и химиков. Физикам важно знать, как влияет поверхность на свойства кристалла, а химиков интересуют химические реакции на поверхности полупроводника. Химики рассчитывают при этом решить вопрос о химических соединениях атомов полупроводника и примесных атомов, а также о процессах при гетерогенном катализе. Таким образом, при изучении явлений на поверхностях полупроводников интересы и методы исследования физиков и химиков в большинстве случаев не только неотделимы друг от друга, но и тесно переплетаются между собой.

*) G. Heiland, Herstellung und Eigenschaften reiner Halbleiteroberlächen, Fortschr. Phys. 9(8), 393 (1961). Перевод К. Е. Виллер и Н. К. Кожиной.

§ 2. Зачем нужно изучать чистые поверхности

За последние два десятилетия были достигнуты большие успехи в изучении свойств полупроводников. Это следует отнести не за счет новых методов измерений, а главным образом за счет получения чистых кристаллов. Во многих исследованиях в эти чистые кристаллы вновь вводили известные чужеродные атомы в определенной концентрации. Благодаря этому оказалось возможным определять свойства как чистых кристаллов, так и кристаллов, содержащих определенные примеси. Термин «чистый» отнюдь не означает здесь, что кристалл не содержит ни одного примесного атома. Он указывает прежде всего на то, что достигнута максимально возможная степень очистки кристалла от примесей. Разумеется, можно говорить о чистых кристаллах только тогда, когда результат измерений не зависит от присутствия неустранимых примесей. В зависимости от характера эксперимента допускается различное содержание примесей. Примером может служить собственная проводимость ионных кристаллов или полупроводников. Так, для наблюдений при низких температурах требуется гораздо бо́льшая чистота кристаллов, чем при высоких.

Точно так же следует понимать и чистую поверхность. Здесь тоже невозможно достигнуть идеал. В каждом отдельном случае требуется проверить: относятся ли результаты к совершенно чистой поверхности или же они зависят от примесей и дефектов решетки. Как и при исследовании объемных свойств кристалла, степень допустимых примесей на поверхности зависит от характера наблюдений. Примером может служить поверхность кремния, очищенная простым прогревом в вакууме (§ 11). Одну и ту же поверхность можно в одних случаях считать чистой, а в других — присутствие чужеродных атомов будет очень заметно.

Опыты на чистых полупроводниковых поверхностях трудоемки и утомительны, так как они требуют ультравакуума. Почему же все-таки многие физики и химики ведут эти работы, несмотря на их сложность? Можно указать на три основные причины.

В многочисленных теоретических работах было показано, что на чистых поверхностях должны возникать особые локализованные квантовые уровни (§ 5), которые могут заполняться электронами. Экспериментальному доказательству этих «таммовских» уровней на полупроводниковой поверхности посвящено много работ. По-видимому, теоретически этот вопрос еще до конца не разработан. Далее, в связи с этим возникает вопрос о существовании поверхностных зон, допускающих перенос заряда прямым переходом электронов между поверхностными уровнями, в дополнение к обусловленной этими уровнями (§ 8) проводимости в слое пространственного заряда.

При изучении поверхностных реакций условия на чистых поверхностях можно принять за начальные. Взаимодействие с газами изучается не только химическими методами. Изучают влияние газа также и на физические свойства поверхности: рассеяние электронов, проводимость и работу выхода.

Наконец, многие работы по полупроводниковым поверхностям ставят целью устранение в кристаллических выпрямителях и транзисторах сильных помех, вызванных влиянием поверхности. Вообще говоря, чистые германиевые поверхности для этой цели не годятся. Они дают слишком большую поверхностную проводимость, которая может вызвать у выпрямителей и транзисторов нежелательное шунтирование. Таким образом, задача состоит не в получении чистых поверхностей кристалла, а во вве-

дении таких примесей, при которых проводимость и поверхностная рекомбинация были бы малы и постоянны во времени. Возможно, что изучение чистых поверхностей позволит глубже понять физические и химические процессы на реальных поверхностях и благодаря этому технические применения полупроводников выйдут из стадии экспериментирования.

§ 3. Тема обзора

Обычно на воздухе или после травления поверхность германия и кремния покрывается слоем окиси. Свойства этого оксидного слоя были обстоятельно изучены прежде всего у германия. В рамках настоящего обзора невозможно входить в подробности этих работ. Их результаты изложены в различных обзорных статьях [1-3].

Для описания свойств полупроводниковых поверхностей пользуются моделями, которые прежде всего и будут рассмотрены в этой статье. После общего обзора различных методов получения чистых поверхностей будут приведены экспериментальные данные. Лучше всего изучен германий. Кремний, антимониды индия и галлия и теллурид висмута изучены меньше. Цель этой статьи — дать только краткий обзор работ, посвященных изучению чистых полупроводниковых поверхностей. Число этих работ очень быстро растет, поэтому все их полностью охватить невозможно.

В соответствии с личным интересом и работой автора центральными вопросами будут поверхностная проводимость и эффект поля (§ 8—10). Как по чувствительности, так и по получаемой информации о состоянии поверхности эксперименты этого рода, по-видимому, особенно эффективны. Уже нескольких промилле монослоя доноров или акцепторов на поверхности бывает достаточно для образования слоя пространственного заряда с металлической проводимостью (§ 8). Особый интерес представляет также изучение структуры поверхности методом дифракции медленных электронов (§ 15). Большую роль играет адсорбция кислорода (§ 17). С одной стороны, она служит примером поверхностной реакции, особенно часто наблюдаемой у германия. С другой стороны, в большинстве экспериментальных работ, посвященных физическим свойствам чистых поверхностей, исследуется влияние кислорода на изменение этих свойств при комнатной температуре. При измерениях работы выхода по методу Кельвина (§ 8) наибольший интерес представляет влияние ориентировки кристалла и положения уровня Ферми в его объеме. Поверхностная рекомбинация представляет значительно меньший интерес (§ 19). Наконец, имеется ряд экспериментов, подробно изложить которые невозможно, оставаясь в рамках этого обзора. Они будут кратко упомянуты.

II. ОПИСАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛЕЙ

§ 4. Зонная модель

Внутри кристалла, как это следует из его структуры, существует периодический пространственный потенциал. Благодаря этому, согласно уравнению Шрёдингера, для электронов, находящихся внутри кристалла, существуют запрещенные и разрешенные энергетические области (энергетические зоны). Для описания экспериментальных результатов, о которых речь будет впереди, целесообразно пользоваться зонной моделью в такой форме, в которой энергия электронов в кристалле является функцией координат точки. Вообще говоря, у поверхности полупроводника существует слой пространственного заряда. «Макроскопический» электроста-

тический потенциал (макропотенциал противопоставляется периодическому), существующий в этом слое, а также энергия электронов на определенных квантовых уровнях меняются в зависимости от точки.

На рис. 1 представлена схема распределения энергетических уровней для кристалла бесконечной протяженности. Пусть вначале валентная зона будет вся заполнена электронами, обеспечивающими химическую связь между отдельными атомами, а зона проводимости не заполнена (свободна). Обе зоны разделены между собой областью запрещенных энергий (E_C—E_V). В этом состоянии кристалл является изолятором. Если в результате теплового движения электроны возбуждаются и переходят из валентной зоны в зону проводимости, в тех местах, где они находились раньше,

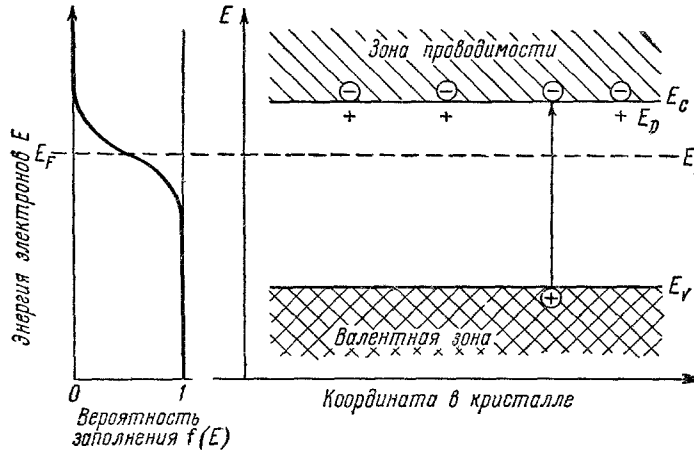


Рис. 1. Схема энергетических уровней для n-полупроводника, вычисленная без учета поверхности.

Левая кривая представляет вероятность заполнения уровня по статистике Ферми E_C — край зоны проводимости, E_V — край валентной зоны, E_D — донорный уровень, E_F — уровень Ферми.

образуются дырки, участвующие в переносе зарядов как подвижные положительные «электроны». Электроны, находящиеся в зоне проводимости, также вносят свой вклад в общую проводимость. В этой «собственной проводимости» участвует одинаковое число подвижных электронов и дырок. При расчете влияния решетки на носители зарядов вводят эффективные массы.

Далее, в результате внедрения примесных атомов в очень малых (около 10^{13}—10^{19} $см^{-3}$) концентрациях в кристалле могут появиться подвижные носители. При не слишком низких температурах доноры отдают электроны в зону проводимости, приобретая в процессе ионизации положительный заряд. Акцепторы, наоборот, захватывают электроны и становятся отрицательными. Если эти электроны приходят из валентной зоны, то в ней образуются подвижные дырки. Наконец, примеси могут временно связывать электроны или дырки (захват). На рис. 1 показано расстояние (E_C—E_D) донорного уровня E_D от края E_C зоны проводимости. Оно служит мерой энергии ионизации. Аналогичные рассуждения относятся и к акцепторам.

При тепловом равновесии распределение электронов по квантовым уровням в кристалле соответствует вероятности заполнения уровней, вытекающей из статистики Ферми. Кривая f (E) помещена на рис. 1 слева от схемы зонной модели в той же шкале энергии по оси ординат. Для

электронов вероятность заполнения уровня подчиняется экспоненциальному закону. Выше уровня Ферми кривая вероятности доходит до нуля, а ниже — до единицы. Наоборот, вероятность заполнения уровня для дырок будет

$$f'(E) = [1 - f(E)].$$

Между 0 и 1 лежит переходная область, ширина которой равна нескольким kT. Для примесных уровней — донорных, акцепторных и захватных вероятность заполнения изменится, если учесть спин электронов.

При тепловом равновесии в случае не слишком больших концентраций носителей: электронов проводимости n и дырок p (невырожденное состояние, применимость статистики Больцмана как приближения к статистике Ферми)—имеем

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}}, \quad p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}}. \tag{4,1}$$

Отсюда

$$np = n_i^2 = N_C N_V e^{-\frac{E_C - E_V}{kT}} = \text{const для } T = \text{const}, \tag{4,2}$$

где N_C и N_V— эффективные плотности уровней в зоне проводимости и в валентной зоне, n_i— концентрация носителей, соответствующая собственной проводимости, при которой

$$n = p = n_i \quad \text{и} \quad E_F = E_i. \tag{4,3}$$

Если при добавке доноров и акцепторов $n \neq p$, то говорят об n-проводимости, когда $n > p$, и о p-проводимости, когда $p > n$. При постоянной температуре уровень Ферми приближается к зоне проводимости с увеличением n-проводимости, тогда как при увеличении p-проводимости он смещается в сторону валентной зоны.

Систематическое описание зонной модели, которое здесь дано лишь в общих чертах, можно найти в работах Шокли [4] и Шпенке [5].

§ 5. Поверхностные уровни по Тамму и Шокли

Как изменится энергетическая схема кристалла (см. рис. 1), если ввести в рассмотрение поверхность? Впервые этот вопрос был поставлен и разобран Таммом в его работе 1932 г. Тамм пользовался одномерной моделью Кронига и Пенни, где пространственный периодический потенциал в кристалле задается рядом эквидистантных дельта-функций. Тамм показал, что если ввести поверхность, оборвав ряд дельта-функций, и ввести потенциальный порог (работа выхода, рис. 2, *а*), то возникают квантовые уровни, у которых энергии могут находиться в области, запрещенной для бесконечного кристалла. Соответствующие волновые функции затухают экспоненциально в обе стороны от граничной плоскости, а уровни локализованы на поверхности.

Модель Тамма очень проста, но она вызвала появление многочисленных теоретических работ по вопросу о поверхностных уровнях. В настоящее время число публикаций, посвященных этой проблеме, все увеличивается [9]. Здесь следует кратко сказать о работе Шокли [7] (1939). Его одномерная модель состоит из конечного числа атомов, например из восьми. Следовательно, она ограничена с обеих сторон. Кривая периодического потенциала имеет восемь впадин, расположенных на равных расстояниях друг от друга. Каждая впадина симметрична относительно положения атома. Границы ячеек показаны пунктиром. Предполагается, что атомы расположены в середине ячейки. Вообще говоря, форма

потенциала произвольна. Впадины у поверхности также совершенны и не искажены. Ход потенциала за самой крайней впадиной не играет никакой роли, но он должен быть здесь более отрицательным, чем по краям впадины. На рис. 3 показано, как с уменьшением межатомного расстояния из дискретных уровней далеко отстоящих друг от друга восьми атомов образуются разрешенные энергетические зоны. Относящиеся сюда волновые функции проходят через весь атомный ряд с межатомными расстояниями d_1. При дальнейшем сближении атомов граничные кривые перекрещиваются (на рис. 3 они показаны пунктиром) и тогда в запрещенной зоне образуется два уровня (на рис. 3 эти уровни обозначены «0»). Их волновые функции растут по экспоненциальному закону в обе стороны от поверхности подобно таммовским поверхностным уровням (атомные расстояния d_2). Один из этих шоклевских поверхностных уровней выходит из верхней зоны, а другой — из нижней.

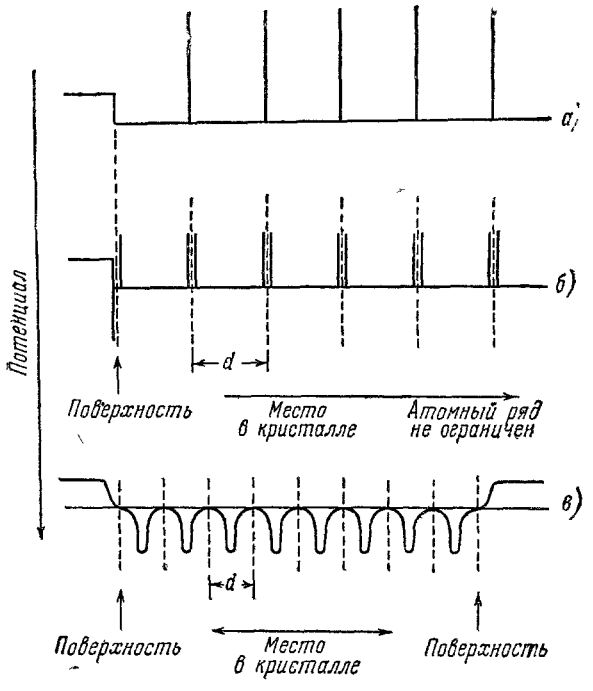


Рис. 2. Распределение потенциала в функции точки для одномерного кристалла, ограниченного поверхностью.

а) Модель Тамма [6]; б) таммовский потенциал по теории Шокли [7], в) модель Шокли для ряда из восьми атомов [7].

По Шокли, таммовские уровни вызваны искажением потенциала в последней ячейке. Если таммовский потенциал представить в виде ряда ячеек, симметричных относительно атомов, то оказывается, что симметрия потенциала нарушается в последней ячейке. Если добавить положительную и отрицательную половины дельта-функции, то внешняя ячейка тоже будет симметрична. Но тогда на поверхности останется лишняя отрицательная половина дельта-функции (см. рис. 2). Она-то и является причиной возникновения таммовского поверхностного уровня. Согласно Шокли периодический потенциал Кронига—Пенни при добавлении крайней ячейки не приводит к перекрыванию зон, поэтому здесь не возникают не только уровни Тамма, но и уровни Шокли. Таким образом, непосредственные причины образования поверхностных уровней по Тамму и Шокли будут различны. В первом случае они вызываются искажением потенциала в крайней ячейке, во втором — пересечением граничных кривых энергетических зон при уменьшении расстояния между узлами решетки в некотором конечном ряду атомов. В сущности, оба типа уровней следует отнести за счет ограничения периодического потенциала на поверхности и можно найти связь между обоими представлениями [8].

В трехмерном кристалле каждому атому на поверхности должен был бы соответствовать некоторый поверхностный уровень [7]. Это соответствует плотности порядка 10^{15} $см^{-2}$. Тогда из дискретных уровней обра-

зуется двумерная поверхностная зона, наполовину заполненная электронами. Это должно было бы вызывать двумерную проводимость. Так, например, у алмаза во время сближения первоначально удаленных атомов до их нормального расстояния в решетке происходит пересечение граничных кривых $2s$- и $2p$-уровней. Следовательно, в поверхностной зоне алмаза должна была бы возникнуть поверхностная проводимость. Экспериментально ничего не было обнаружено. Шокли это объясняет присутствием

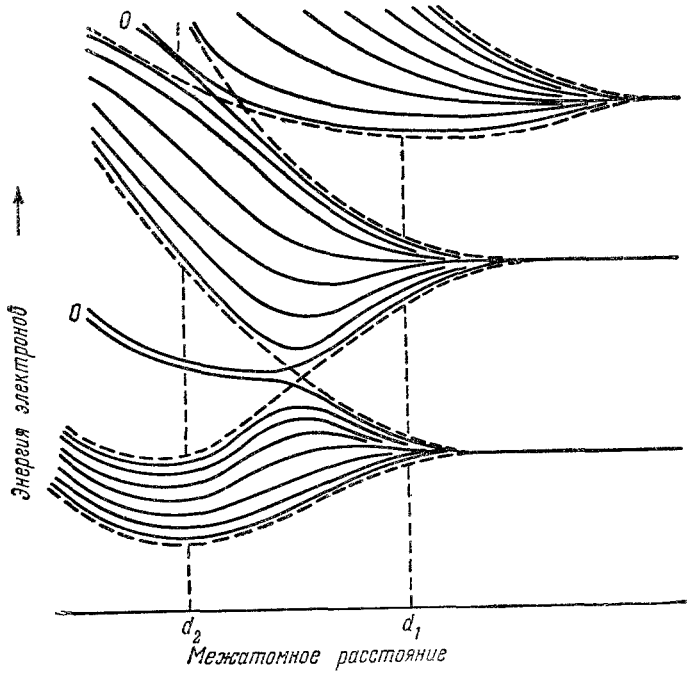


Рис. 3. Энергетический спектр для восьмиатомного ряда, выраженный как функция межатомного расстояния d.
Кривые, обозначенные нулем, соответствуют поверхностным уровням (по [7]).

на поверхности примесных атомов, у которых валентные электроны полностью заполняют поверхностную зону. Однако при совершенно заполненной зоне проводимости не может быть. Поверхностные состояния можно также рассматривать как свободные ненасыщенные валентности (dangling bonds). Когда поверхность покрывается примесными атомами, эти валентности насыщаются и поверхностная проводимость исчезает. Согласно современным исследованиям связь между примесными атомами на поверхности может привести к появлению поверхностных уровней. Эти уровни могут обладать весьма различными свойствами, зависящими и от рода примесных атомов и от характера связи между ними (§ 6). Поэтому для экспериментальных наблюдений поверхностных уровней и зон Тамма и Шокли требуется очистка поверхности кристалла от примесных атомов.

Ради краткости в дальнейшем не будет делаться специального различия между обоими типами поверхностных уровней. В противоположность уровням, вызванным присутствием примесных атомов, уровни, ожидаемые на чистых кристаллических поверхностях, будут называться таммовскими. Обзор теорий этих поверхностных уровней можно найти у Лифшица и Пекара [10], а также у Кутецки [11].

§ 6. Поверхностные уровни, связанные с присутствием примесных атомов

Включения примесных атомов в объеме кристалла приводят к появлению локализованных, заполняемых электронами квантовых уровней, энергии которых лежат в области запрещенных зон (§ 4). То же самое относится и к примесным атомам на поверхности кристалла. Вопросу поверхностных уровней, вызванных примесными атомами, посвящен ряд

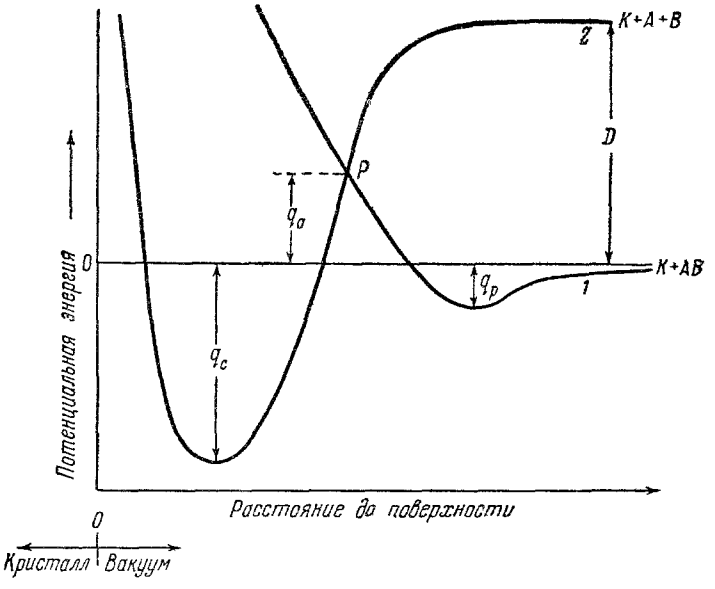


Рис. 4. Потенциальная энергия системы, состоящей из кристалла K и молекулы АВ, в процессе физической адсорбции (кривая *1*) и хемосорбции (кривая *2*).
D — энергия диссоциации молекулы [14].

теоретических работ. Здесь следует упомянуть о двух наиболее новых исследованиях [12,13]. В этих работах можно найти библиографию по данному вопросу.

Что касается связи примесных атомов с кристаллической поверхностью, то можно схематически различать физическую адсорбцию и хемосорбцию. В первом случае связь обусловлена силами Ван-дер-Ваальса с малыми энергиями. Во втором, наоборот, действуют химические силы связи и энергии значительно выше. В то время как физическая адсорбция родственна конденсации и при достаточно низких температурах и соответственно высоких давлениях происходит на всей поверхности, хемосорбция как химическая реакция существенно зависит от участвующих в ней элементов. Однако не всегда можно провести четкую границу между обоими видами адсорбции. Иногда бывает также затруднительно провести границу между хемосорбцией и реакцией, затрагивающей более глубокие слои атомов. На рис. 4 представлена теоретическая схема [14] потенциальной энергии системы, состоящей из кристалла K и молекулы АВ в процессе адсорбции. Физическая адсорбция (кривая *1*) недиссоциированной молекулы АВ происходит при малой теплоте адсорбции q_P. Во время хемосорбции двух далеких друг от друга осколков А и В диссоциированной

молекулы теплота адсорбции (отрезок q_C на кривой *2*) гораздо выше. Для того чтобы с кривой *1* перейти на кривую *2*, нужно достигнуть точки *P* и при этом затратить некоторую энергию активации q_a. Процесс хемосорбции может протекать медленно и ускоряться с повышением температуры. В точке *P* может происходить диссоциация молекулы без затраты энергии.

Вообще для процессов, протекающих на поверхности полупроводника, имеет значение только хемосорбция. Она может приводить к образованию поверхностных уровней. В зависимости от характера реакции эти уровни будут оказывать влияние на концентрацию носителей как ловушки (центры захвата), доноры или акцепторы. Особенно ясно это видно на примере окиси цинка. Адсорбция кислорода приводит к образованию акцепторов [15,16] на поверхности. Благодаря тому что акцепторы связывают электроны, на *n*-проводящем кристалле образуется обедненный граничный слой, а при кратковременном воздействии атомарного водорода на поверхности образуются доноры и обогащенный слой [17]. Рис. 6 иллюстрирует оба эти примера. Если эти рассуждения применяются к окиси цинка, то концентрацию дырок *p* учитывать не нужно. При низких температурах можно за короткое время изменять на поверхности количество примесей. Это позволяет в одном и том же кристалле в широких пределах менять поверхностную проводимость на многие порядки величин.

§ 7. Выпрямляющий контакт полупроводник—металл и слои пространственного заряда

Теории поверхностных уровней не касались слоев пространственного заряда на поверхности кристалла. Почти одновременно с появлением работы Шокли о поверхностных уровнях эту проблему рассмотрел Шотки, исходивший из совершенно иной постановки вопроса. Шотки пытался объяснить выпрямляющее действие контакта полупроводник—металл [18]. Он принимал при этом, что в зоне проводимости на поверхности полупроводника в направлении от металла концентрация электронов n_S определяется давлением электронного газа. Этот газ состоит из электронов, проникших в полупроводник из металла. Работа выхода W_{MH} из металла в полупроводник определяет концентрацию из уравнения (рис. 5)

$$n_S = N_C e^{-\frac{W_{MH}}{kT}}, \tag{7,1}$$

где N_C — эффективная плотность уровней в зоне проводимости полупроводника.

В объеме полупроводника, наоборот, концентрация электронов проводимости n_B обусловлена добавкой (Dotierung) и температурой. В слое пространственного заряда с толщиной от 10^{-6} до 10^{-13} *см* обе концентрации n_B и n_S равны: пространственный заряд вызывает искривление макропотенциала, которое в зонной модели проявляется как изгиб краев зоны (ср. § 4 и 8). На рис. 5 представлен случай $n_S < n_B$, соответствующий выпрямлению тока (обедненный граничный слой)[5]. То же имеет место и в случае полупроводника с *p*-проводимостью. Согласно этой модели при контакте одинаковых полупроводниковых кристаллов с металлами, обладающими различной работой выхода, следует ожидать различных характеристик выпрямления. В некоторых случаях эта модель качественно подтверждается экспериментами. Однако многие исследования показали,

что выпрямление совершенно не зависит от металла, участвующего в контакте.

Это противоречие привело Бардина к созданию теории выпрямления в контакте полупроводник—металл, учитывающей поверхностные уровни[19]. Он связал теорию пространственного заряда Шотки с поверхностными уровнями Тамма и Шокли. Он принял, что слой пространственного заряда на поверхности полупроводника образуется не при контакте полупроводника с металлом, а уже существует у свободной поверхности и вызван

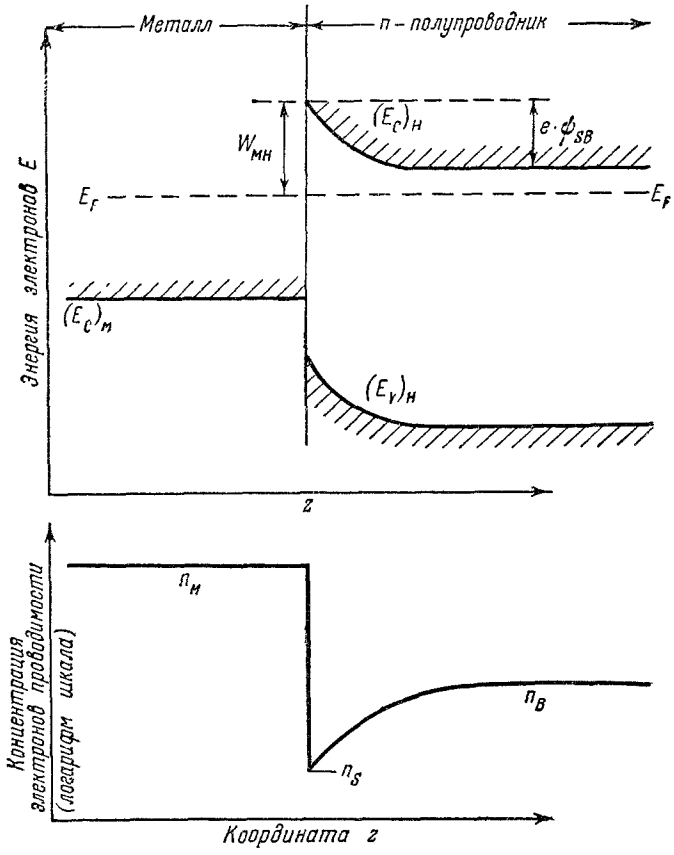


Рис. 5. Контакт полупроводник—металл для случая n-проводящего полупроводника с обедненным граничным слоем.

Вверху представлена схема энергетических уровней по Шпенке [5]. Внизу — концентрация электронов n. По оси абсцисс отложена координата z точки. W_{MH} — работа выхода металл — полупроводник, ψ_{SB} — разность потенциалов между поверхностью полупроводника и его объемом. Индексы означают: M — металл, H — полупроводник, S — поверхность полупроводника, B — объем полупроводника. Обозначения E_C, E_V, E_F см. на рис. 1.

поверхностными уровнями. Удельный поверхностный заряд, равный по величине пространственному заряду, но имеющий противоположный знак, находится уже не на поверхности металла, а в поверхностных уровнях. Если плотность поверхностных уровней выше 10^{13} *см*$^{-2}$, то слой пространственного заряда настолько резко выражен еще до образования контакта, что под действием поля, выходящего из металла, он заметно не меняется. Поверхностный уровень экранирует поверхность от влияния металла. При этом неважно, существуют ли таммовские уровни, так как

поверхностные уровни могут вызываться также примесными атомами, связанными с кристаллической поверхностью.

Такое представление о свободной поверхности полупроводника себя оправдало, и им пользуются до сих пор. Более детально этот вопрос будет рассмотрен в следующем параграфе. Применяемые в настоящее время технические выпрямители с контактом полупроводник—металл подвергаются в процессе изготовления обработке, вызывающей образование промежуточных слоев другого химического состава. Таким образом, мы имеем здесь дело не с простым контактом полупроводник—металл. Существенную роль при выпрямлении играют в этом случае промежуточные слои.

§ 8. Слои пространственного заряда и поверхностная проводимость

В модели Бардина знак поверхностного заряда на поверхности кристалла противоположен знаку пространственного заряда, который простирается внутрь кристалла на глубину 10^{-6}—10^{-3} *см* от поверхности[19]. Положительный или отрицательный поверхностный заряд расположен на поверхностных уровнях. Пространственный заряд образуют подвижные носители и заряженные неподвижные дефекты решетки. Предпосылкой для возникновения электрических двойных слоев такого рода служит различие энергетических спектров поверхностных и объемных квантовых уровней, заполняемых электронами.

Для вопросов, рассматриваемых в этом параграфе, совершенно несущественно, чем вызвано образование поверхностных уровней: обрывом периодического потенциала решетки у поверхности или же присутствием примесных атомов.

Согласно уравнению Пуассона в слое пространственного заряда происходит изгиб кривой зависимости макропотенциала от точки (ср. § 4). Это приводит к образованию разности потенциалов между поверхностью кристалла и его объемом. В зонной модели изменение макропотенциала в зависимости от места проявляется как изгиб краев зоны. К энергии электронов, находящихся в зонах и в местах нарушений решетки, добавляется некоторая электростатическая энергия.

На рис. 6 представлены примеры различных слоев пространственного заряда в полупроводнике с n-проводимостью. Рис. 6, *а* показывает распределение поверхностных и объемных зарядов. На рис. 6, *б* представлена зонная модель кристалла бесконечной протяженности, соответствующая рис. 1. Поверхность показана с левой стороны каждого рисунка. Уровень Ферми E_F проходит горизонтально через слои пространственного заряда и поверхность в том случае, когда существует равновесие между заполнением электронами поверхностных уровней и объема кристалла. Уровень Ферми показан на всех чертежах рисунка. На рис. 6, *б* дана схема распределения подвижных носителей в слое пространственного заряда. В объеме кристалла концентрация носителей не зависит от места (n_B и p_B). На рис. 6 показаны три примера. На правом столбце представлен обогащенный слой. Здесь, благодаря действию поверхностных доноров, концентрация электронов на поверхности выше, чем в объеме (с n-проводимостью). Поверхностный заряд расположен в ионизованных донорах поверхности, а пространственный заряд образован главным образом электронами проводимости. Средний столбец относится к случаю обедненного слоя. В этом слое под действием акцепторов на поверхности концентрация электронов понижена. Отрицательный поверхностный заряд обусловлен заполненными поверхностными уровнями, а положительный пространственный заряд — преимущественно

ионизованными донорами объема. Случай инверсионного (переходного) слоя представлен в левом столбце. Здесь изгиб зоны идет так далеко, что поверхность валентной зоны приближается к уровню Ферми. Следовательно, увеличивается вероятность заполнения уровня дырками. В результате в некотором поверхностном (инверсионном) слое концентрация дырок окажется выше концентрации электронов. Между поверхностью и объемом находится параллельная поверхности плоскость, в которой имеет место собственная проводимость ($n = p = n_i$) (ср. § 4). Здесь кривая зависимости проводимости от z проходит через минимум.

При обогащении слоя или при достаточно сильной инверсии кристалл покрывается со всех сторон хорошо проводящим слоем. Тогда ток через

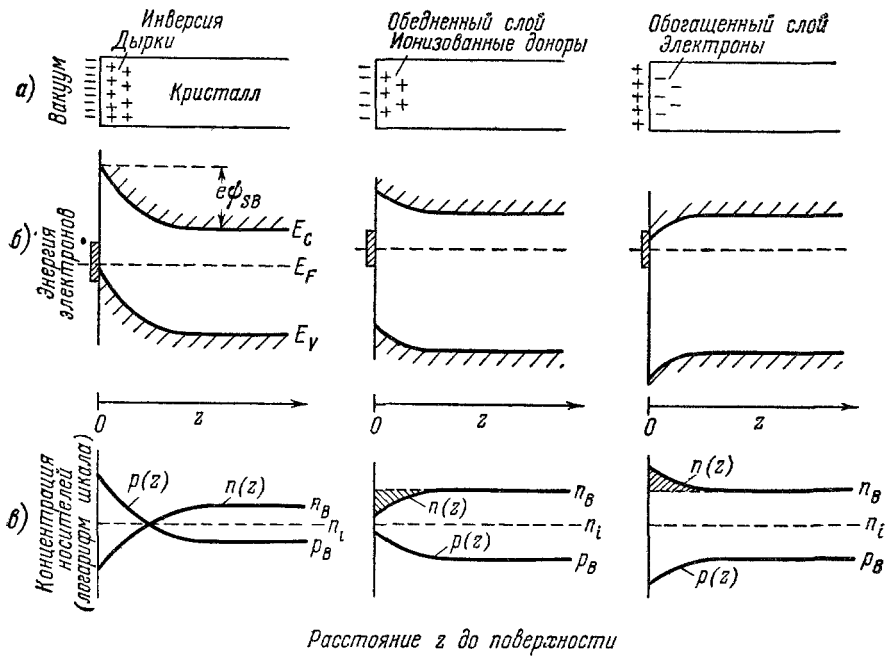


Рис. 6. Три примера слоев пространственного заряда на поверхности n-полупроводников: инверсионный, обедненный и обогащенный слои.

а) Распределение поверхно ных и пространственных зарядов; *б*) энергетическая схема; *в*) концентрация носите ей в функции места; n_B, p_B—не зависимые от места концентрации носителей в объеме кристалла; n_i — концентрация носителей, соответствующая собственной проводимости (ср. § 4).

кристалл будет течь главным образом вдоль поверхности. Поэтому измерения с использованием двух контактов и двух потенциальных зондов дадут неверную картину объемной проводимости. Следует еще раз подчеркнуть, что в данном случае состояние теплового равновесия рассматривается относительно распределения электронов. Концентрация носителей удовлетворяет формулам § 4: с уменьшением расстояния между краем зоны и уровнем Ферми концентрация носителей в данной зоне экспоненциально возрастает.

Слои пространственного заряда можно рассчитать из уравнения Пуассона, используя статистику Ферми и условие равенства плотностей пространственного и поверхностного зарядов

$$|Q| = \left| \int \varrho(z)\, dz \right|,$$

где ϱ — плотность пространственного заряда. Здесь можно также воспользоваться прямой связью между поверхностной плотностью заряда и напряженностью поля на поверхности. Для этого нужно решить дифференциальное уравнение, связывающее потенциал или концентрацию носителей с вертикальной координатой z места. Часто используют работу Кингстона и Нейштадтера [20]. В этой работе принимается, что доноры и акцепторы объема полностью ионизованы и для не слишком больших концентраций носителей применима статистика Больцмана. Дифференциальное уравнение не интегрируется в замкнутом виде, тем не менее результаты численных расчетов можно представить в виде диаграммы. При этом значения разности энергий $(E_F - E_i)/kT$ как на поверхности, так и в объеме (рис. 7; см. также (4, 3)) связывается с силой краевого поля, избытком подвижных носителей в слое пространственного заряда и с поверхностной плотностью заряда ΔN или ΔP. Обе эти величины определяются из уравнений

$$\left.\begin{aligned}\Delta N &= \int (n(z) - n_B)\,dz,\\ \Delta P &= \int (p(z) - p_B dz.\end{aligned}\right\} \quad (8,1)$$

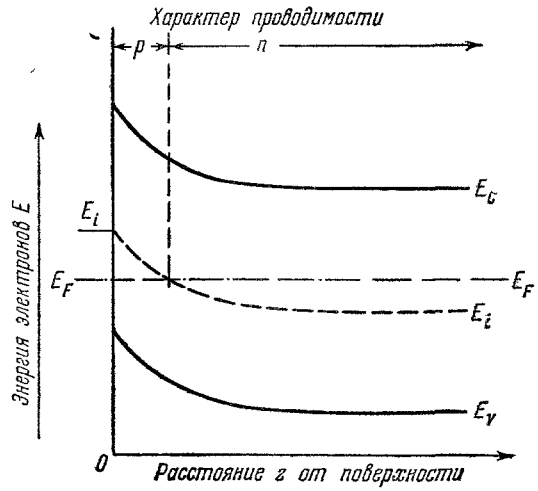


Рис. 7. Энергетическая схема инверсионного слоя на кристалле с n-проводимостью.
При $E_i(z) = E_F$ наступает собственная проводимость (см. (4,3)).

Здесь ΔN и ΔP — поверхностные плотности заряда, отнесенные к 1 $см^{-2}$. ΔN показано на рис. 6, *в* заштрихованным участком поверхности.

Теоретические расчеты Франкля основаны на тех же допущениях, но выполнены для более широкой области упомянутой выше разности энергий [21] (см. также [78]). В работе Франкля приводится беглый обзор опубликованных расчетов для слоев пространственного заряда, основанных на иных допущениях, чем у Кингстона и Нейштадтера.

На рис. 8 приведены примеры теоретических кривых потенциала в инверсионных слоях n-проводящего германия. Для облегчения сравнения этих кривых с зонной моделью по оси ординат вместо электростатического потенциала отложена разность энергий $(E_i - E_F)/kT$ (ср. рис. 7). Кривые проходят через 0 при $E_F = E_i$, т. е. в инверсионной плоскости, где существует собственная проводимость и справедливо равенство $n = p = n_i$. При несколько меньшей объемной концентрации доноров слой пространственного заряда простирается дальше (нижняя часть рисунка). Данным поверхностным плотностям зарядов соответствуют краевые поля значительной напряженности (рис. 9). Обе величины связаны между собой диэлектрической постоянной. Когда количество примесей в объеме не слишком велико, поверхностные плотности носителей ΔN и ΔP в слое пространственного заряда с увеличением изгиба зоны практически перестают зависеть от концентрации объемных дефектов. Если пренебречь увеличением пространственного заряда, обусловленным этими дефектами, то дифференциальное уравнение интегрируется в замкнутом виде как в случае больцмановской статистики (невырожденный случай),

так и в случае сильного вырождения[23]. На рис. 10 показан ход концентрации носителей в слое пространственного заряда для различных поверхностных плотностей заряда, вычисленный теоретически при этих предположениях. Следовательно, в таких резко выраженных инверсионных или обогащенных слоях плотность носителей по мере приближения

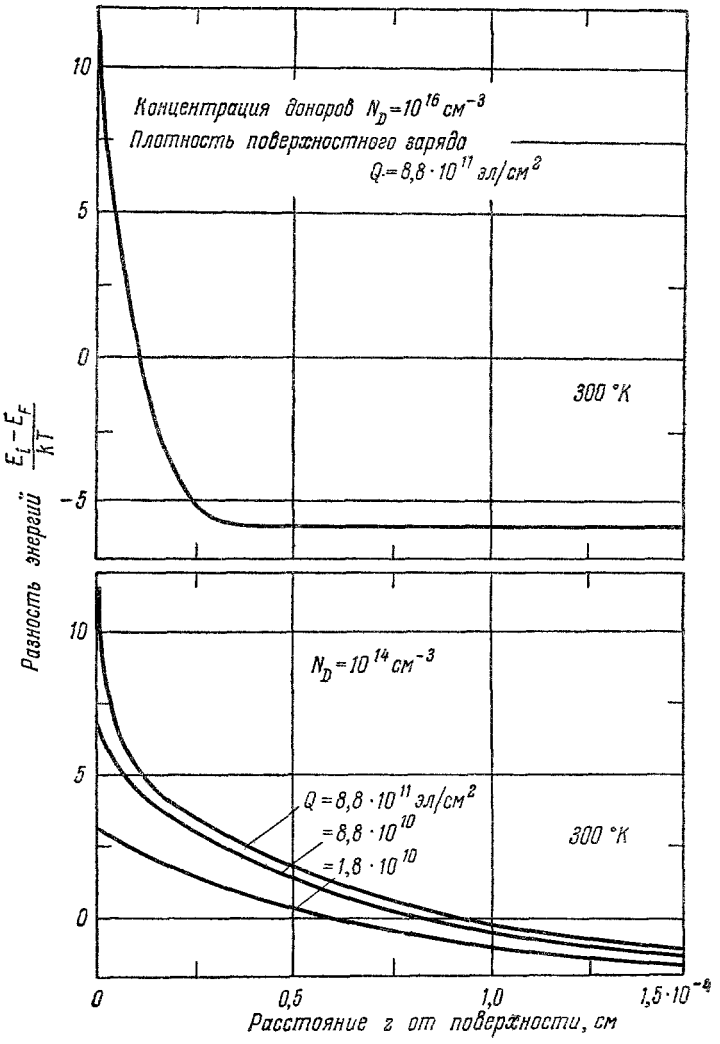


Рис. 8. Вычисленная разность энергий E_i—E_F в функции расстояния, выраженная в единицах kT для n-проводящего германия с инверсионным слоем.

Кривые параллельны границам зоны (ср. рис. 7). Кривые на верхней и нижней частях рисунка относятся к концентрациям доноров двух разных порядков величины (по [22]).

к поверхности чрезвычайно сильно возрастает. При этом толщина слоев, содержащих преобладающую часть носителей, поразительно мала. Толщина z (отсчитываемая от поверхности) слоя, содержащего 90% всех носителей пространственного заряда, представлена на рис. 11. Следовательно, толщина этих слоев существенно меньше того расстояния, на котором становится заметным изменение потенциала (ср. рис. 8).

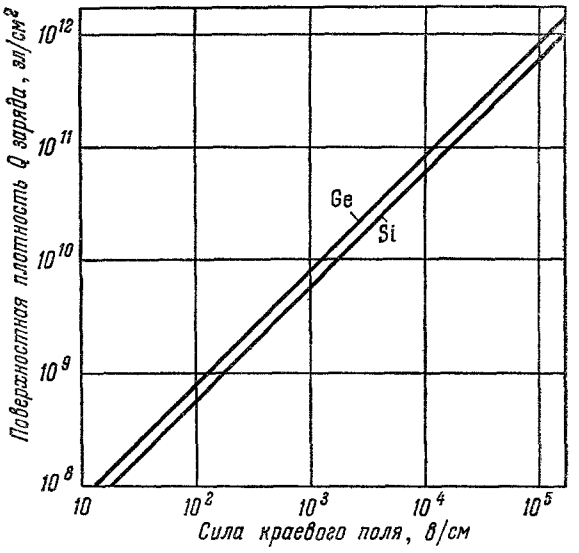


Рис. 9. Теоретически вычисленная поверхностная плотность Q зарядов в функции напряженности поля у поверхности кристалла.

Для германия и кремния (по [22]).

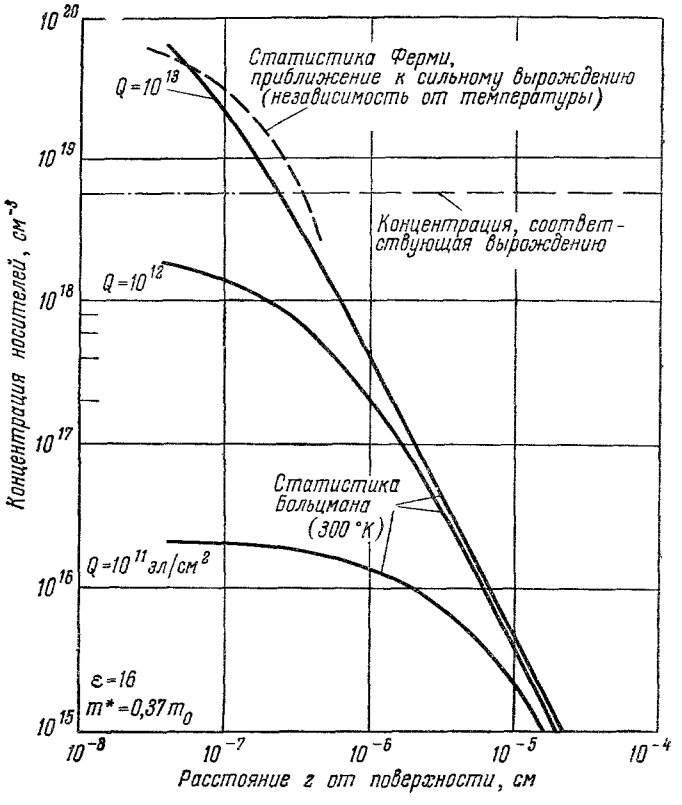


Рис. 10. Концентрация носителей в функции точки для обогащенных и инверсионных слоев.

Кривые вычислены для различных плотностей Q заряда без учета носителей второго типа и объемных дефектов решетки (по [23]).

С увеличением поверхностного заряда всегда происходит сближение зон с большой плотностью носителей, предел которому ставится наступающим вырождением.

При достаточно большой поверхностной плотности носителей в слое пространственного заряда можно наблюдать проводимость вдоль поверхности кристалла. Таким образом, объемная и поверхностная проводимости действуют параллельно. В этом случае удельную поверхностную проводимость можно определить как проводимость некоторого квадратного

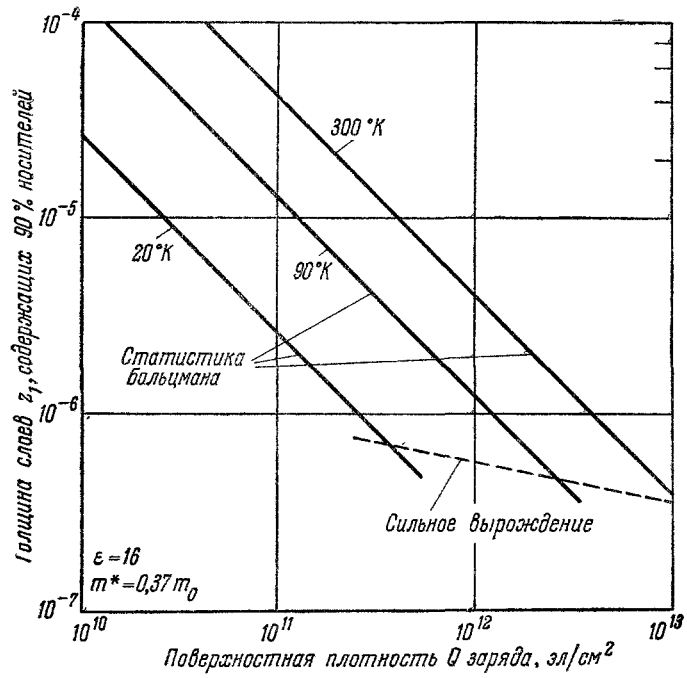


Рис. 11. Толщина слоя z, в котором (считая от поверхности) находится 90% носителей, выраженная как функция поверхностной плотности Q заряда.

Кривые вычислены при тех же допущениях, что и кривые на рис. 10.

участка поверхности с произвольной длиной сторон. Тогда для проводимости приповерхностного слоя $\Delta\sigma$, обусловленной только слоем пространственного заряда, действительно уравнение

$$\Delta\sigma = e\,(\mu_{nS}\,\Delta N + \mu_{pS}\,\Delta P). \tag{8,2}$$

Здесь ΔN и ΔP определяются уравнением (8,1). Входящие в это выражение подвижности μ_{nS} и μ_{pS} вследствие диффузного рассеяния носителей могут на поверхности иметь меньшие значения, чем в объеме. Теория, относящаяся к этому вопросу, была опубликована Шриффером [24] и позднее Грином, Франклем и Земелем [25]. Чем сильнее становится изгиб зоны, тем больше уплотняются носители и тем меньше будет их подвижность. Аналогичные явления известны в случае тонких металлических проволочек и слоев: когда толщина образца сравнима с длиной свободного пробега, при дальнейшем уменьшении толщины подвижность электронов падает. Для германия поправки подвижности носителей на поверхностное рассеяние могут быть значительными. Для кремния же, наоборот, они очень малы. Примеры этих поправок даны на левой половине рис. 14.

Измерения эффекта Холла и эффекта поля для германия качественно подтверждают эти теоретические поправки [26-28].

Вычисленная теоретически зависимость поверхностной проводимости $\Delta\sigma$ от изгиба зоны $e\psi_{SB}$ (ср. рис. 6) представлена на рис. 12. $\Delta\sigma = 0$ для неизогнутых зон, где $\psi_{SB} = 0$. В правой половине рис. 12 зоны изогнуты вниз, в левой — вверх (ср. рис. 6). Собственная поверхностная проводимость приблизительно соответствует минимуму кривых. Этот минимум дает возможность экспериментально разделить параллельно действующие объемную и поверхностную проводимости: при постоянной и не

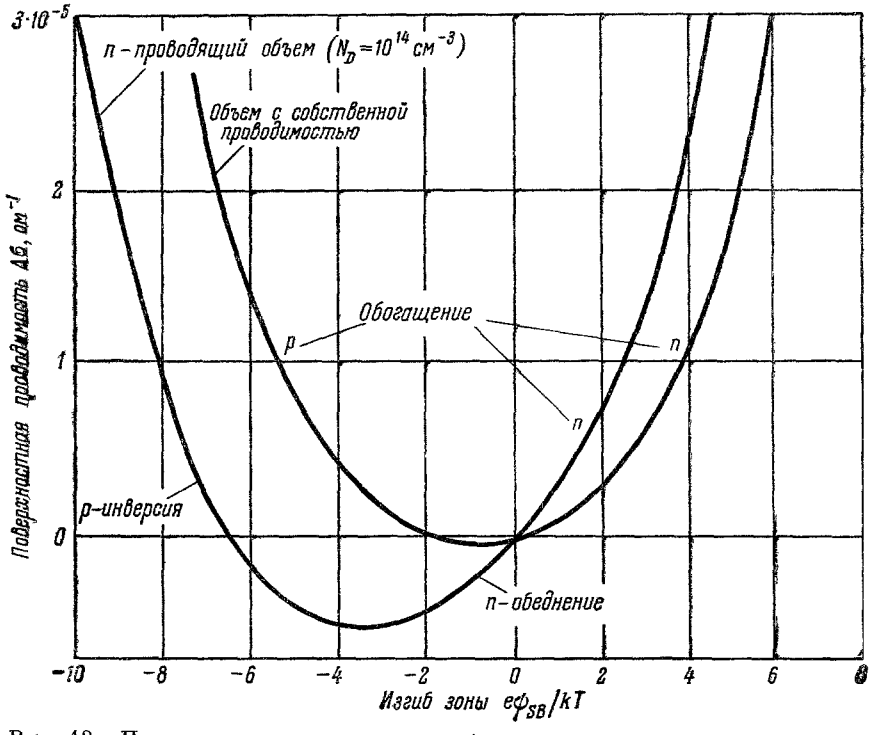


Рис. 12. Поверхностная проводимость $\Delta\sigma$, вычисленная как функция изгиба зоны $e\psi_{SB}$ для германия с собственной проводимостью и с n-проводимостью (по [24]).

слишком высокой температуре объемная проводимость остается постоянной, тогда как поверхностная проводимость может меняться благодаря изменению количества газа, абсорбированного поверхностью (Gasbeladung), или наведенному заряду (эффект поля, § 9). Если при таком эксперименте значение общей проводимости кристалла проходит через минимум, то с помощью теоретических кривых, подобных кривым рис. 12, можно получить абсолютные значения для $\Delta\sigma$ и ψ_{SB} (ср. § 9).

При теоретическом исследовании поверхностной проводимости мы рассматривали перенос зарядов внутри слоя пространственного заряда, огда как Шокли рассматривал проводимость в поверхностной зоне (§ 5). В предлагаемой здесь модели поверхностные уровни участвуют в процессе проводимости лишь постольку, поскольку они вызывают образование пространственного заряда и на него влияют. Эта модель в значительной степени подтверждается экспериментами на реальных неочищенных поверхностях [1-3]. Стоит кратко остановиться на некоторых вопросах.

В процессе термической обработки диффузия может так влиять на объемную добавку (Volumendotierung), что однородность концентрации дефектов по всему объему вплоть до самой поверхности будет нарушена. В некоторых случаях приходится учитывать миграцию заряженных дефектов в сильном поле пространственного заряда даже при комнатной температуре. В тех случаях, когда увеличение пространственного заряда происходит главным образом за счет подвижных носителей, оба эти эффекта не имеют большого значения.

При расчете слоев пространственного заряда предполагалось, что заряд состоит не из дискретных точечных зарядов, а распределен непрерывно. Однако в сильно обогащенном слое или при инверсии толщина слоев сравнима со средним расстоянием между двумя носителями. При поверхностной плотности заряда $Q = 10^{12}$ *эл/см*^{2} среднее расстояние между элементарными зарядами на поверхности получается равным 10^{-6} *см*. Толщина поверхностного слоя (считая от поверхности), в котором содержится 90% всех носителей, согласно рис. 11 получается равной 10^{-6} *см* при 90° К и $4 \cdot 10^{-6}$ при 300° К. При меньших поверхностных плотностях заряда эти отношения более благоприятны.

Если запереть носители в узкую потенциальную яму у поверхности, то следует считаться с дополнительным квантованием, которое приведет к дискретным энергетическим уровням. Расстояние между этими уровнями растет с напряженностью краевого поля. Шриффер принимает, что поверхностное рассеяние вызывает расширение этих дискретных уровней и вновь приводит к континууму [24]. Когда электростатический потенциал очень быстро изменяется в зависимости от точки [29], начинает вызывать сомнение применимость не только зонной модели, но и статистики.

Резюмируя, можно сказать, что большие поверхностные плотности зарядов ограничивают применимость теории пространственного заряда и зонной модели. Но границы определены еще не вполне четко.

§ 9. Эффект поля и поверхностные уровни

Эффект поля является одним из наиболее важных методов изучения свойств полупроводниковых поверхностей. В этом методе измеряют изменение поверхностной проводимости полупроводника, вызванное наведенным на ней зарядом определенной плотности (см. (8,2)). На рис. 13 показана схема простой экспериментальной установки. Кристалл приготовляется в виде плоской и, насколько возможно, тонкой полоски. Перед одной из больших поверхностей этой полоски помещают плоский электрод. Наведенный заряд с поверхностной плотностью Q_{in} создается напряжением U_F и емкостью между электродом и поверхностью кристалла. Результаты измерений часто выражаются подвижностью зарядов μ, вызванной эффектом поля. Эта величина определяется как дифференциальное отношение

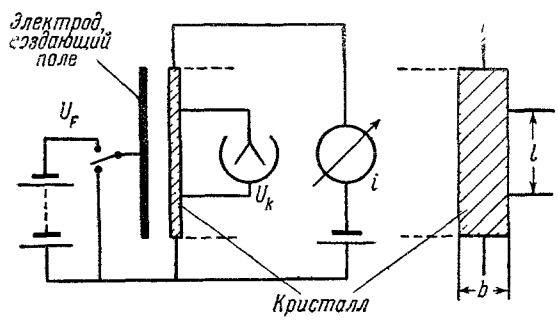


Рис. 13. Схема опыта для наблюдения эффекта поля.

$$\mu_{FE} = -\frac{d(\Delta\sigma)}{dQ_{in}}. \qquad (9,1)$$

Изменение d ($\Delta\sigma$) поверхностной проводимости получают из измерений проводимости. Ток i создает между потенциальными зондами напряжение U_k. Проводимость g, равная сумме параллельно действующих

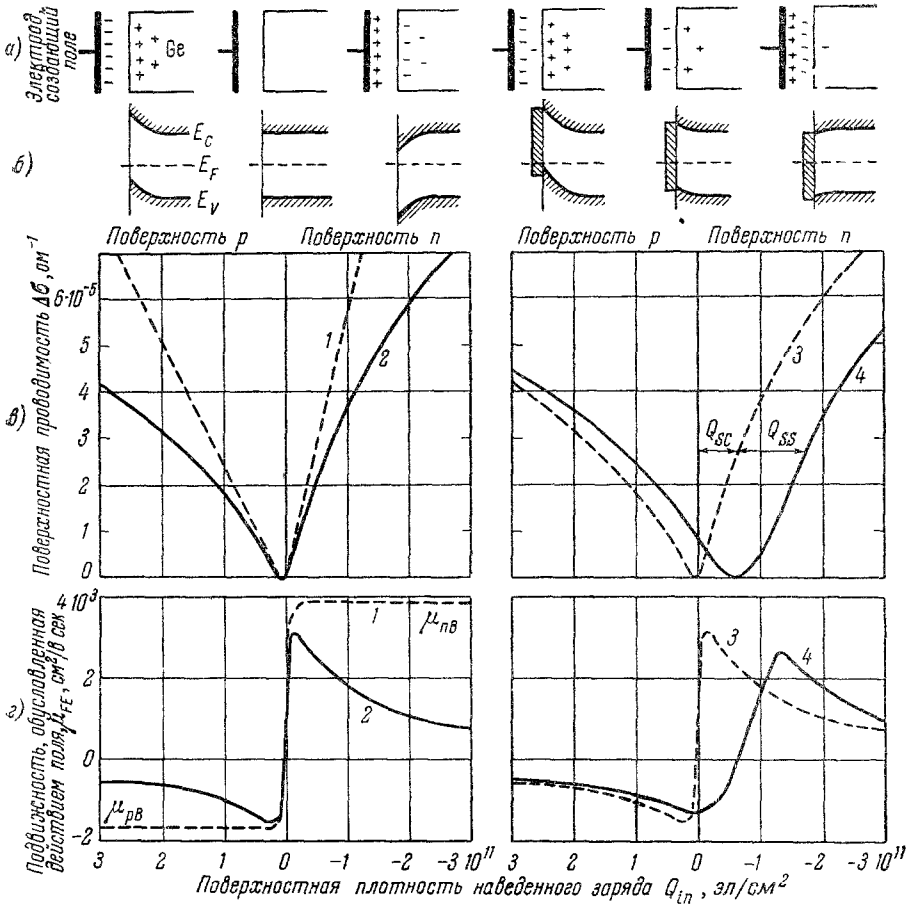


Рис. 14. Эффект поля для германия с собственной проводимостью.

Левая сторона рисунка соответствует отсутствию поверхностных уровней. На правой стороне — непрерывный спектр поверхностных акцепторов, плотность уровней $S_E = 2\cdot10^{11}$ *см*$^{-2}$ *эв*$^{-1}$ для $E > E_V$. *а*) Распределение пространственных и поверхностных зарядов. *б*) Схема энергетических уровней. *в*) Теоретические кривые поверхностной электропроводимости $\Delta\sigma$ в функции плотности наведенного заряда Q_{in}. Кривая *1* получена без учета поверхностного рассеяния и поверхностных уровней. Кривая *2* вычислена с учетом поверхностного рассеяния, но без учета поверхностных уровней [24]. Кривая *3* тождественна кривой *2*. Кривая *4* получена с учетом и поверхностного рассеяния, и поверхностных уровней. *г*) Теоретическая кривая подвижности под действием поля μ_{EF} в функции плотности наведенного заряда Q_{in}. Значения цифр на этих кривых см. на рисунке *в*). Q_{SC}—поверхностная плотность зарядов в слое пространственного заряда; Q_{SS} — поверхностная плотность заряда в поверхностных уровнях; μ_{pB}, μ_{nB} — подвижности дырок и электронов внутри кристалла.

проводимостей — объемной g_B и поверхностной g_S, — определяется из уравнения

$$g = \frac{i}{U_k} = g_B + g_S. \qquad (9,2)$$

Изменяя величину наведенного заряда, можно менять удельную поверхностную плотность носителей в слое пространственного заряда (см.

(8,1)) и изменить таким образом поверхностную проводимость при постоянной объемной проводимости. Действительно,

$$dg = dg_S \quad \text{и} \quad d(\Delta\sigma) = dg\,\frac{l}{b} \tag{9,3}$$

(ср. рис. 13, справа). Конечно, абсолютные значения $\Delta\sigma$, вообще говоря, можно определить только после того, как кривая прошла через минимум (ср. § 8 и рис. 12). Однако в каждом случае уже знак подвижности, обусловленной эффектом поля, указывает на характер проводимости на поверхности.

На рис. 14 приведен в качестве примера эффект поля, вычисленный для кристалла германия с собственной проводимостью. На рис. 14, *а* дано распределение поверхностных и пространственных зарядов; рис. 14, *б* показывает уровень на кристаллической поверхности для случая зонной модели; на рис. 14, *в* представлена поверхностная проводимость в функции наведенного заряда; на рис. 14, *г* показана относящаяся сюда подвижность, вызванная эффектом поля. Следовательно, кривые рис. 14, *г* получаются из соответствующих кривых рис. 14, *в* дифференцированием уравнения (9,1). Левая сторона рисунка относится к идеальному кристаллу без учета поверхностных уровней. Правая сторона, наоборот, соответствует реальному кристаллу с поверхностными уровнями, например континуум с характером перезарядки «нейтрально — минус». Для случая, показанного на левой стороне рис. 14, поверхностная проводимость практически равна нулю при $Q_{in} = 0$. Как и на рис. 12, небольшое отклонение от этого значения можно объяснить различием между обеими подвижностями ($\mu_n > \mu_p$). Возрастание $\Delta\sigma$ с увеличением изгиба зоны соответствует данным рис. 12. Кривая *1* относится к случаю, когда все наведенные заряды с полной объемной подвижностью вносят свой вклад в проводимость. Поэтому везде, кроме окрестности минимума, т. е. где одновременно присутствуют оба типа носителей, кривая *1* носит линейный характер. Кривые *1* и *2* удовлетворяют уравнению (см. (8,1))

$$Q_{SC} = e(\Delta P - \Delta N) = Q_{in}. \tag{9,4}$$

Здесь Q_{SC} — поверхностная плотность заряда для всего слоя пространственного заряда. Кривая *2* в левой половине рис. 14 содержит поправку к величине подвижности на поверхностное рассеяние носителей. Отсюда вытекает, что при внесении поправки на поверхностное рассеяние подвижность, обусловленная эффектом поля, падает (кривая *2* рис. 14, *г*), в то время как при отсутствии рассеяния значения подвижностей (кривая *1*), вызванных эффектом поля, получаются равными μ_{nB} и μ_{pB}.

У кристаллов с поверхностными уровнями (правая часть рис. 14) носители, заполняющие эти уровни, создают слой пространственного заряда даже в отсутствие внешнего поля (кривая *4*), так что при $Q_{in} = 0$ имеет место конечная проводимость. Для наглядности на правой части рис. 14, *г* нанесена пунктиром кривая *2* из левой части (в которой учтено только поверхностное рассеяние). В кривой *4* учтены и поверхностное рассеяние и поверхностные уровни. Наведенный заряд распределяется между поверхностными уровнями и слоем пространственного заряда. Поверхностные уровни перезаряжаются и экранируют поверхность от внешнего поля. Для определенного значения $\Delta\sigma$ величина заряда Q_{SS} в поверхностных уровнях определяется из расстояния между кривыми *4* и *3* по горизонтали, заряд в слое пространственного заряда Q_{SC} — из расстояния по горизонтали между кривой *3* и осью ординат. Таким образом, можно написать

$$Q_{in} = Q_{SS} + Q_{SC}. \tag{9,5}$$

На рис. 15 приводятся кривые подвижности, вызванной эффектом поля, в функции изгиба зоны $e\psi_{SB}$. Эти кривые соответствуют кривым *3* и *4* рис. 14, *г*. Отсюда ясно видно, что для данной разности потенциалов ψ_{SB}, т. е. для данной поверхностной проводимости σ, поверхностные уровни всегда вызывают понижение подвижности, вызванной эффектом поля.

Кривые рис. 14 можно получить следующим образом. Под действием большого постоянного напряжения U_F на поверхности устанавливается

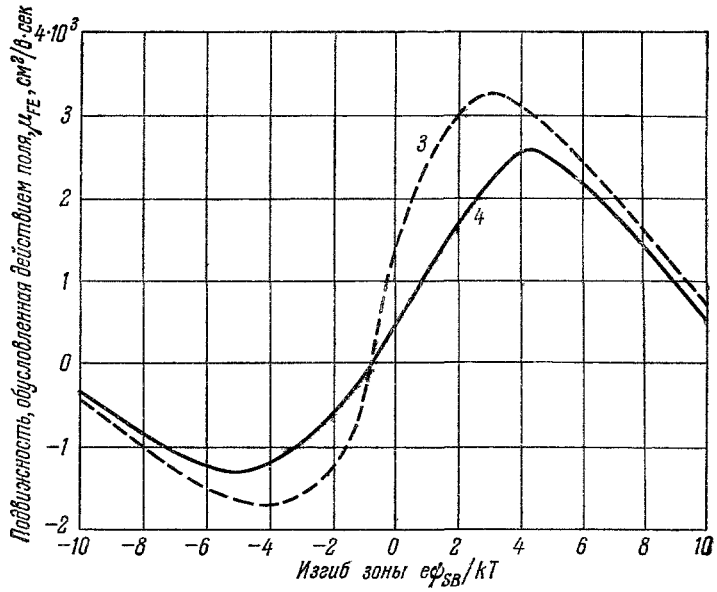


Рис. 15. Теоретические кривые подвижности, обусловленной действием поля, μ_{EF} в функции изгиба зоны $e\psi_{SB}$ для германия с собственной проводимостью.

Кривые *3* и *4* соответствуют кривым, представленным на рис. 14 под теми же номерами.

определенное состояние. Если при этом наложить малое переменное напряжение, то на зонде появится переменная компонента U_k (ток i постоянный) (ср. рис. 13). Это позволяет непосредственно измерить подвижность, обусловленную эффектом поля, соответствующую уравнению (9,1). Изменение количества абсорбированного поверхностью газа (Gasbeladung) тоже меняет изгиб зоны, но при этом меняется и энергетический спектр поверхностных уровней, который при эффекте поля остается неизменным. Вообще говоря, изгиб зоны и поверхностная проводимость при изменении количества газа, абсорбированного поверхностью, меняются в гораздо более широких пределах, чем при эффекте поля. В последнем случае диэлектрическая прочность экспериментальной установки и экранирующее действие поверхностных уровней сильно суживают эти пределы.

Экранирующие уровни, возникающие при эффекте поля, не должны непременно находиться на самой поверхности. При изменении изгиба зоны объемные дефекты структуры могут перезаряжаться, поскольку они охватываются слоем пространственного заряда (рис. 16). Это возможно при условии, что дефектный уровень лежит достаточно близко к уровню Ферми. В этом случае дискретный уровень, проходящий сквозь слой пространственного заряда, может действовать как континуум поверхностных уровней.

Результаты исследования реальных неочищенных поверхностей полупроводников методом эффекта поля подтверждают пригодность приведенных здесь моделей. Можно было сделать различные выводы относительно энергетических уровней и поверхностной плотности поверхностных уровней [2,30]. При этом тоже были найдены как дискретные уровни, так и

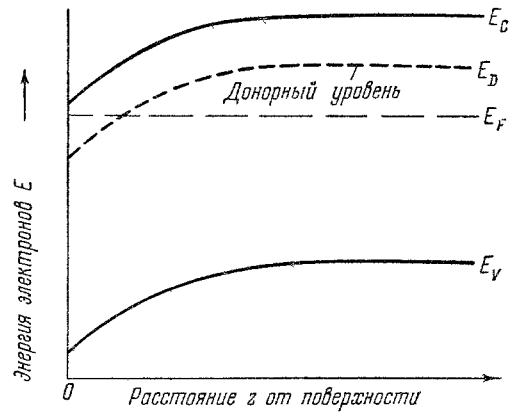


Рис. 16. Схема энергетических уровней для слоев пространственного заряда с примесью доноров в объеме (Volumendotierung), которые действуют частично как поверхностные уровни.

континуумы. О постоянных времени при эффекте поля, исследование которых могло бы дать дополнительную информацию о поверхностных уровнях, говорить здесь пока преждевременно, так как подобные исследования на чистых поверхностях еще не проводились.

III. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

§ 10. Ультравакуум

При изучении чистых поверхностей предъявляются очень высокие требования к вакууму. Это вызвано тем, что нужно не только получить чистые поверхности, но и сохранить их чистоту на время измерений. Легко достижимый с помощью обычной вакуумной аппаратуры вакуум около 10^{-6} *тор* этим требованиям не удовлетворяет. При давлениях ниже 10^{-6} *тор* увеличение мощности насоса существенно не снижает давления. Решительное действие оказывает обезгаживание вакуумной системы прогреванием, устранение требующих смазки шлифов и кранов, а также уплотнений, выделяющих газ. Прогревая аппаратуру в течение нескольких часов при температуре около 400° С, пользуясь ртутным или масляным диффузионным насосом, можно без труда получать давления от 10^{-9} до 10^{-10} *тор* [62,63]. Недавно стали применять ионные насосы (Ionengetterpumpen).' Обычно вакуумную аппаратуру изготовляют из стекла «Пирекс» или «Дуран». Для отключения насоса и впуска газа большей частью служат предварительно прокаленные металлические вентили: ртутные с ловушкой или стеклянные шаровые, не требующие смазки и управляемые с помощью магнита. Вообще говоря, для смены образца приходится ломать трубку. Но этого можно избежать, если воспользоваться тугоплавким металлическим фланцем (рис. 17). Верхний

спай получают из эвтектического сплава Ag — Cu высокочастотным нагревом в атмосфере водорода без применения флюса. Тогда для смены кристалла можно открывать и закрывать трубку, не повреждая при этом спая ковар—стекло.

Если принять, что адсорбируется каждая газовая молекула, сталкивающаяся с поверхностью полупроводника, оказывается, что для обра-

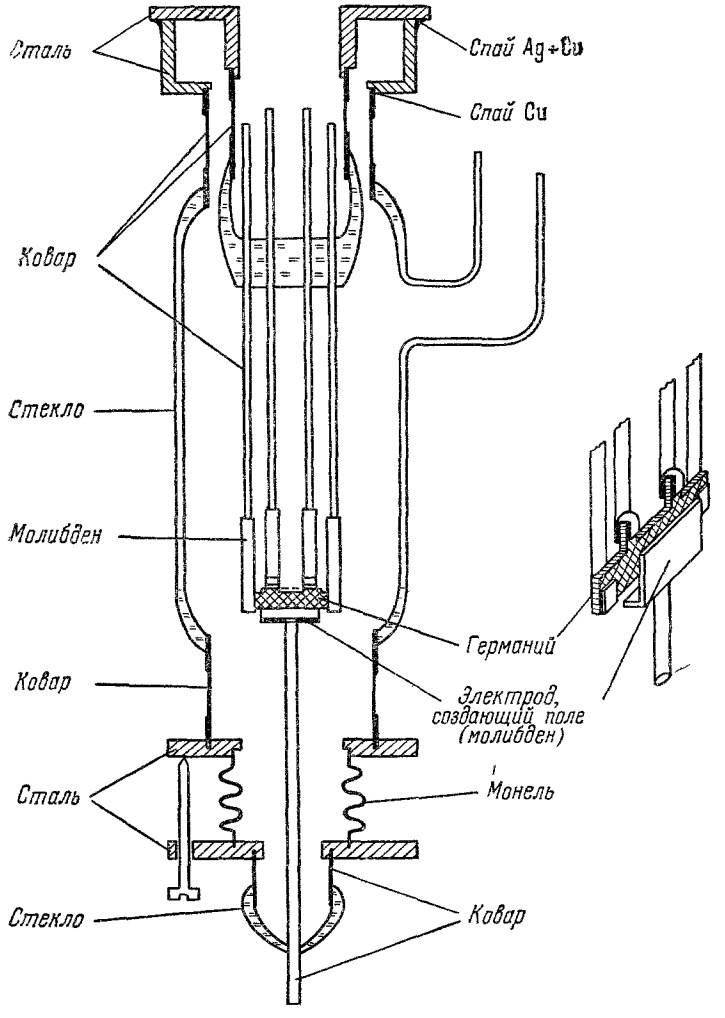


Рис. 17. Измерительная трубка, которой пользуются при изучении поверхностной проводимости и эффекта поля [31].
Устройство для ионной бомбардировки см. [79].

зования монослоя при давлении 10^{-9} *тор* требуется около 25 *мин*. Время между получением чистой поверхности и адсорбированием ею примесных атомов как будто бы слишком мало для проведения экспериментов. Однако в действительности дело обстоит несколько лучше. Парциальное давление активно адсорбируемых газов, вообще говоря, существенно ниже полного давления газа. Кроме того, вероятность захвата кислорода чистой полупроводниковой поверхностью уже при малом покрытии ее на порядки величин меньше значения, принятого выше за единицу (см. рис. 40).

Таким образом, вероятность захвата S определяется как отношение числа адсорбированных молекул к числу молекул, падающих на поверхность. Вопрос о чистоте поверхности будет рассмотрен еще раз в § 21.

Обычно ионизационный манометр измеряет только полное давление газа, хотя желательно знать также и состав остаточного газа. В настоящее время существует ряд маленьких масс-спектрометров, допускающих нагревание; большинство из них находится еще в стадии разработки [62,63].

Для определения парциального давления хемосорбируемого газа существует чувствительный метод — flash-filament methode. Предназначенная для определения вакуума вольфрамовая проволока предварительно очищается прокаливанием при достаточно высокой температуре (около 2400° К). Затем она выдерживается в течение времени t при комнатной температуре. При этом поверхность вольфрама покрывается пленкой газа, которая при новом сильном накаливании вновь освобождается и вызывает мгновенное отклонение ионизационного манометра. Для того чтобы отсюда можно было вывести заключение о количестве газа, который за то же время t адсорбирован поверхностью полупроводника, нужно знать вероятность захвата как для полупроводника (рис. 40), так и для вольфрама (рис. 41). Этот метод исчерпывающе описан Эрлихом [111] (см. также [32,54,112]).

§ 11. Нагрев в вакууме

Успехи, достигнутые в получении чистых поверхностей вольфрама нагревом в вакууме [32], привели к попыткам применить этот метод к полупроводникам.

Температура плавления германия 1210° К слишком низка, поэтому нагревом в вакууме не удается полностью удалить оксидную пленку, появившуюся в результате травления или выдерживания на воздухе. Например, при холодной эмиссии [42] или при дифракции электронов (§ 15) эта пленка бывает еще заметна. Если же кислород при комнатной температуре адсорбирован поверхностью, очищенной ионной бомбардировкой, то уже нагрева до 800° К бывает достаточно для восстановления за короткое время свойств чистой поверхности. Это подтверждается наблюдениями дифракции электронов, поверхностной проводимости и работы выхода (§ 17).

Температура плавления кремния 1683° К значительно выше, чем германия. В лаборатории фирмы Белл Телефон (США) был проведен ряд опытов с целью получения на кристаллах кремния чистых поверхностей только одним нагревом в вакууме [34]. При этом исследовались: окисление, адсорбция кислорода и водорода, фотоэмиссия (длинноволновый край), холодная электронная эмиссия (картина явления и эмиссионный ток), а также эмиссия медленных электронов при нейтрализации ионов He^+ на поверхности кремния (эффект Оже). Во всех этих экспериментах многократно наблюдались свойства чистых полупроводниковых поверхностей кристаллов кремния после нагрева в течение многих минут до температур не ниже 1550° К. В то же время измерения проводимости привели к совершенно другим результатам.

Оказалось, что как на n-проводящих, так и на p-проводящих кристаллах кремния после нагрева в вакууме образуется пленка, обладающая сильной p-проводимостью [40]. На чистой поверхности это явление могло бы вызываться таммовскими поверхностными уровнями, действующими как акцепторы (см. рис. 6, левая сторона). В этом случае поверхностная

проводимость должна быть очень чувствительна к присутствию на поверхности примесных атомов. Однако на p-слой, обнаруженный на термически обработанном кремнии, не действует не только кислород воздуха, но даже травление поверхности. Более глубокое травление показывает, что глубина слоев с p-проводимостью приблизительно равна $5 \cdot 10^{-4}$ *см*. Из профиля проводимости можно было узнать, например, распределение акцепторов, которые в процессе нагревания, по-видимому, продиффундировали внутрь кристалла (рис. 18). Поверхностные плотности акцепторов,

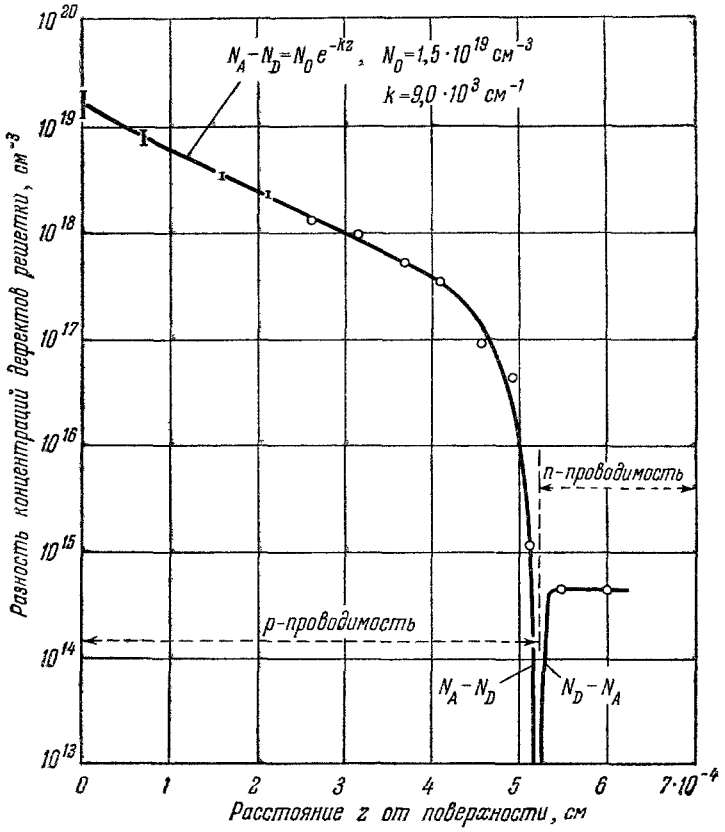


Рис. 18. Диффузия акцептора (бор) в n-проводящий кристалл кремния при прокаливании в вакууме (по [40]).

просуммированные по всей толщине p-слоя, лежат в интервале $10^{11} \div 10^{15}$ *см*$^{-2}$. Далее оказалось, что бор, содержащийся в тугоплавком стекле вакуумной аппаратуры, реагирует с водяными парами еще до термической обработки и затем попадает на поверхность кристалла, по-видимому, в виде борной кислоты. В то время как оксидная пленка удаляется с поверхности во время нагрева, бор диффундирует внутрь кристалла. Если пользоваться аппаратурой из кварцевого стекла или же применять ионную бомбардировку кристалла после откачки водяных паров, но до прогрева [35,36], то можно избежать образования p-слоя. Тогда в результате катодного распыления бор удаляется, не успев продиффундировать внутрь кристалла. В вакууме уже не может происходить перенос бора от стеклянной стенки на кристалл. Если сразу же после термообработки провести ионную бомбардировку, потребуется существенно бо́льшая «доза», так как для удаления p-слоя нужно снять с кристалла слой

толщины 10^{-4} — 10^{-3} *см*. Имеются данные о появлении подобных *p*-слоев после прокаливания в вакууме и у германия.

Ионной бомбардировкой, которой пользуются для удаления бора с поверхности, можно одновременно удалить также оксидные пленки и другие примеси (§ 14). Но тогда нагрев до температур, близких к точке плавления, оказывается излишним. После ионной бомбардировки структура решетки на поверхности восстанавливается при более низких температурах. Кроме того, при высоких температурах возникает испарение, поверхность становится шероховатой и на ней появляются ямки травления (Ätzgruben) (рис. 19, 20). При исследовании поверхности кремния после прокаливания методом БЭТ (Брюнауэр, Эммет и Теллер)[37] получили значения коэффициента шероховатости, доходящие до значений 2,5[34]. Наконец, более интенсивная термообработка химических соединений полупроводников может вызвать разложение соединения на поверхности, а это приведет к отклонению от стехиометрически правильного состава, т. е. к увеличению числа дефектов (Dotierung) на поверхности.

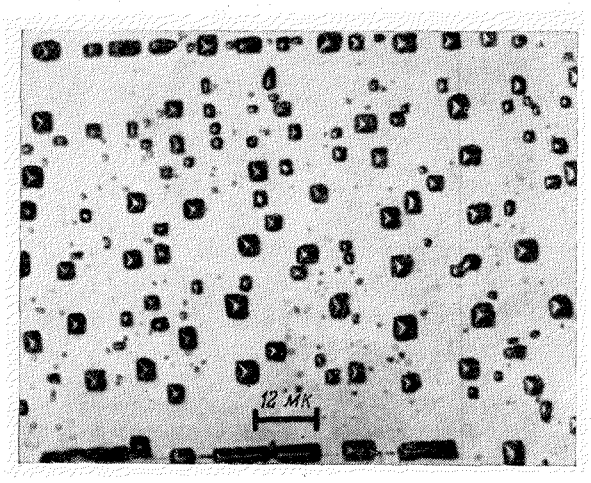


Рис. 19. Ямки травления на плоскости (100) кремния, полученные после прокаливания его в вакууме (1260° К, 200 часов).

Оптический микроскоп масштаб 12 *мк* по [100].

Здесь невозможно останавливаться на опытах получения чистых поверхностей нагревом в атмосфере восстанавливающих газов, например окиси углерода[38] и водорода[39]. В обоих случаях исследовалась адсорбция кислорода порошкообразным германием. Чистоту поверхности у порошка гораздо труднее контролировать, чем у монокристалла.

Резюмируя, можно сказать, что опыты по очистке поверхности полупроводников только одним прокаливанием в вакууме пока еще не дали таких четких результатов, какие были получены для вольфрама[32]. Проводимость очень чувствительна к примесям и легко позволяет обнаруживать промилле монослоя акцептора бора. По-

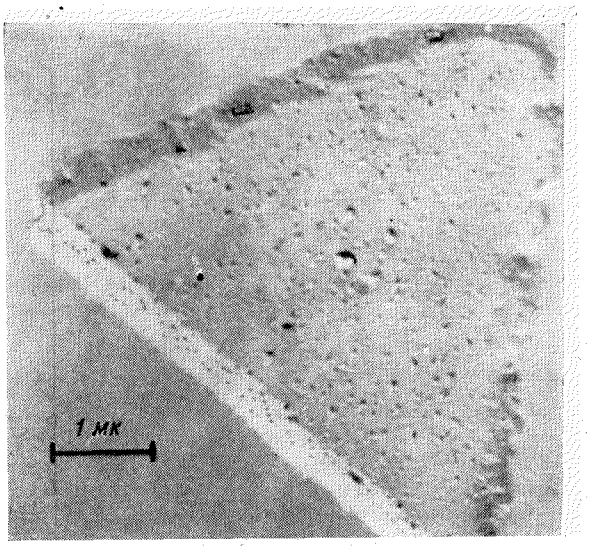


Рис. 20. Ямки травления на плоскости (111) кремния, образовавшиеся после прокаливания в вакууме (1370° К, 45 минут).

Электронный микроскоп, масштаб 1 *мк* (по [119]).

верхность полупроводника, очищенную один раз и затем адсорбировавшую кислород, можно легко восстановить нагреванием в вакууме при подходящих температурах. Это возможно не только для германия (~800° К), как уже говорилось раньше, но и для кремния (~1200° К) и антимонида индия и калия (~650° К) (ср. § 17).

§ 12. Холодная эмиссия и холодное испарение

Исследование холодной эмиссии вольфрамового острия показало, что, действуя сильным полем на положительно заряженное острие, можно удалить адсорбированные примесные атомы[41]. Для этого потребовалась напряженность поля порядка 10^8 *в/см*. При напряженности поля около $6 \cdot 10^8$ *в/см* атомы вольфрама даже вырываются (холодное испарение).

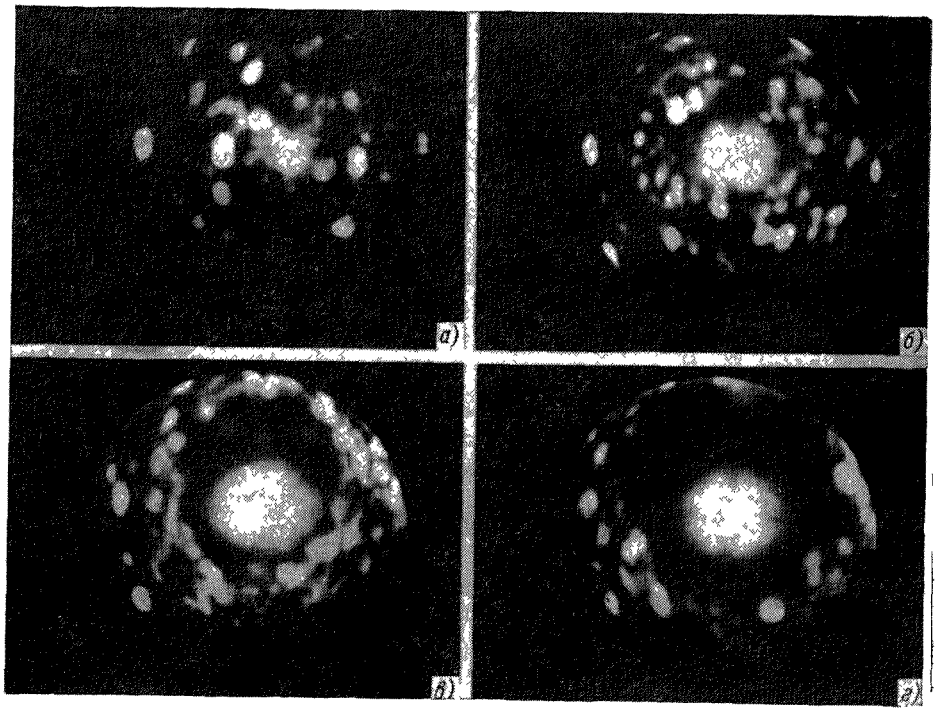


Рис. 21. Очистка германиевого острия холодным испарением при комнатной температуре.

Плоскость (100) находится на вершине острия по [42]). *а*) Острие, покрытое слоем окиси после незначительного испарения, *б*) при продолжении очистки в центре заметна симметрия кристалла четвертого порядка; *в*) после дальнейшего испарения оксидный слой отходит; *г*) очищена бо́льшая часть плоскости.

Методом переменного напряжения (частота 60 *гц*) можно связать процесс очистки с холодной эмиссией электронов: при положительно заряженном острие атомы вырываются, а при отрицательном возникает холодная эмиссия, позволяющая контролировать процесс очистки. Ф. Аллен пытался получить таким способом чистые поверхности на кремниевых и германиевых остриях[42]. Один только нагрев дал хорошие картины холодной эмиссии для кремния[34], однако измерения электропроводности указывали на примеси бора (§ 11). Очистка кремниевых острий методом холодного испарения не дала до настоящего времени ясных результатов. Однако считается, что можно на германиевых остриях при комнатной

температуре получить чистые поверхности методом холодного испарения оксидной пленки (например, при полях 0,8—1,5·10^8 *в/см*). На рис. 21 показан процесс очистки, состоящий из четырех последовательных этапов. На снимке ясно видно, как отходит оксидная пленка и появляется новая поверхность. Дальнейшее холодное испарение практически не меняет картины. Небольшая разница в картине эмиссии чистой поверхности говорит о равномерно закругленном острие и о небольшом изменении работы выхода в зависимости от ориентировки кристалла (§ 18). После кратковременного нагрева острия германия, очищенного холодным испарением, наблюдается очень контрастная картина холодной эмиссии, так же как и у кремния после нагрева до температур выше 1550° К [34,43]. В обоих случаях резкий контраст следует отнести не за счет разницы работ выхода, а за счет изменения формы острия во время термообработки.

Аллен наблюдал на таких остриях также ползание атомов на поверхности (Oberflächenwanderung) и нашел, что на чистых поверхностях оно становится заметным: у германия при 450° и у кремния при 1100° К[42].

Процесс очистки поверхности методом холодной десорбции и холодного испарения можно вести при низких температурах, когда диффузия примесей практически замораживается. В этом заключается большое преимущество метода. При радиусе острия 10^{-4} *см* или еще меньшем очищенная поверхность, конечно, очень мала. Эти исследования только еще начаты, и поэтому в толковании результатов имеется много неясного. Тем не менее, при определенном покрытии поверхности примесными атомами и последующей очистке этой поверхности, по-видимому, возможно сделать из наблюдений картины холодной эмиссии и зависимости тока от напряжения интересные выводы о свойствах полупроводниковой поверхности. Эти поверхности находятся, правда, под воздействием сильного поля (более 10^7 *в/см*), что соответствует наведенному удельному поверхностному заряду, превышающему 10^{14} *в/см*^{2} (см. рис. 9). Поэтому приходится принимать во внимание заметный изгиб зоны вниз, который может привести к вырождению электронного газа на поверхности. Перезарядка поверхностных уровней, о которых пока еще ничего не известно, будет ослаблять действие поля.

У германия холодное испарение наступает при более слабых полях, чем у вольфрама. Поэтому при исследовании поверхности с помощью ионного микроскопа могут возникнуть трудности. Этим методом можно было бы получить интересные данные о структуре поверхностей[45], так как появление ненасыщенных валентностей на чистых поверхностях может привести к искажению решетки. По этому вопросу пока имеются только результаты экспериментов методом дифракции медленных электронов (§ 15).

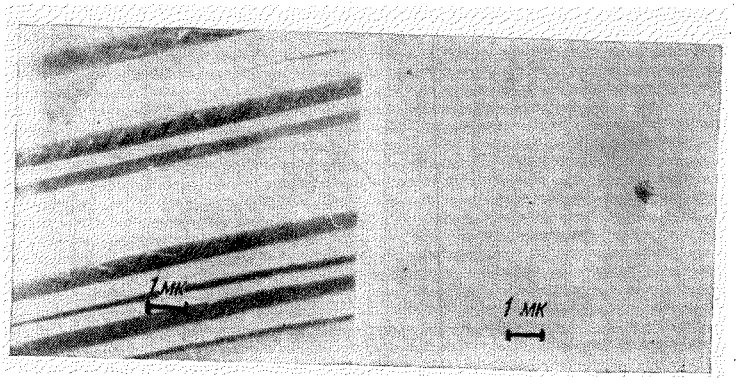
§ 13. Раскалывание кристалла в вакууме

Особенно многообещающим оказывается получение чистых поверхностей путем раскалывания кристалла в вакууме. Германий и кремний чаще всего раскалываются вдоль плоскости (111). Кристалл обычно раскалывают вжиманием клина в предварительно выпиленную канавку [46,51] или же просто надавливанием или ударом по односторонне закрепленному кристаллу [50], поверхность которого предварительно процарапана. При этом самой лучшей оказывается та часть плоскости, которая при скалывании находилась под действием растяжения, а не сжатия [47]. Теллурид висмута очень легко раскалывается при помощи бритвы [49]. Для получения больших поверхностей, требуемых для проведения измерений адсорбции, кристалл раскалывают в вакууме.

Такой способ получения чистых поверхностей имеет ряд преимуществ. Он позволяет начинать измерения сразу же после получения новой поверхности. Вероятность внесения примесей очень мала. Так как операция производится не при высоких температурах, то можно исключить диффузию. Объемные примеси вплоть до самой поверхности распределены равномерно. Однако при этом возникают некоторые проблемы, на которые следует указать.

При раскалывании кристалла в ультравакууме освобождаются измеримые количества газа. При этом наблюдается кратковременный подъем давления: 10^{-9}—10^{-7} *тор* [46] у германия и $1{,}5\cdot10^{-10}$—$1\cdot10^{-9}$ *тор* у кремния [47]. Давление можно уменьшить, если кристалл предварительно прогреть в вакууме.

Для измерений поверхностной проводимости и эффекта поля в распоряжении экспериментатора имеется всего лишь одна-единственная



а) *б)*

Рис. 22. Плоскость раскола (111) кремния:

а) Увеличение в 6000 раз; *б)* увеличение в 62 000 раз; электронный микроскоп (по [47])

чистая плоскость кристалла, а другие неочищенные поверхности образуют электрический шунт. При исследовании влияния газа (главным образом кислорода) этот шунт может вызывать искажения, если проводимость изменится не только на чистой поверхности, но и на других сторонах кристалла.

Пока еще мало известно о структуре плоскостей раскола (спайности). Были проведены обширные исследования на поверхности, очищенной ионной бомбардировкой, методом дифракции медленных электронов. Аналогичные эксперименты на плоскости раскола известны только для теллурида висмута [49]. Исследования плоскостей кремния скользящим пучком быстрых электронов не дают указаний на присутствие аморфного вещества или примесных атомов в самых верхних слоях [47,61] (см. начало § 15). На плоскостях раскола германия число дислокаций, найденных из наблюдений ямок травления, не больше, чем в объеме кристалла. При соответствующем травлении на обеих новых плоскостях обнаруживается зеркальная симметрия в положении соответствующих ямок травления [48]. На рис. 22 показаны два снимка плоскостей раскола кремния. На рис. 22, *а* можно заметить ступени порядка величины 10^{-4} *см*. При десятикратном увеличении никаких деталей между этими ступенями больше не обнаруживается. Зернистую структуру фона следует отнести за счет фотоэмульсии. Частица с правой стороны рисунка служила для фокусировки.

§ 14. Ионная бомбардировка

В большинстве работ по исследованию свойств чистых полупроводниковых поверхностей пользуются методом, разработанным Фарнсуорсом с сотрудниками [54]. В этом методе поверхность кристалла подвергается обстрелу ионами аргона с энергией в несколько сотен *эв*. При такой обработке удаляются окисные пленки и другие примеси, а также верхние слои решетки. Исследование поверхности методом дифракции медленных электронов показывает, что для восстановления решетки на поверхности и для удаления с нее атомов аргона (§ 15) требуется сразу же после бомбардировки провести еще прогрев в вакууме. При выделении аргона происходит скачок давления. Германий достаточно прогреть в течение 15 *мин* при температуре ~ 800° К, кремний — при температуре ~ 1100—1200° К

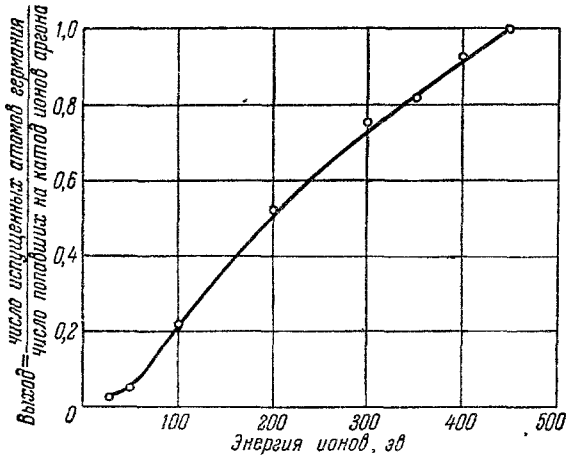


Рис. 23. Кривая выхода при катодном распылении германия при бомбардировке его ионами аргона (по [56]).

в течение 30 *мин* (ср. с температурами, при которых начинается ползание атомов на поверхности — Oberflächenwanderung, § 12). Для получения того же эффекта у антимонидов индия и галлия требуются температуры ~ 620—670° К и время около 30 *мин* [55].

На рис. 23 представлена кривая выхода в функции энергии ионов при катодном распылении германия во время обстрела его ионами аргона [56]. Из рисунка видно, что в данном интервале энергий почти каждый падающий на поверхность ион аргона сносит один атом германия. Для кремния найдены близкие величины [59]. Для оксидных пленок выход может быть другим. Правда, при ориентировочном опыте на германии был получен тот же порядок величины [59]. Если учесть тот вклад в величину тока, который вносят электроны, выбитые ионами из германия, то для выхода получатся значения на 20% большие, чем это следует из рис. 23.

Чтобы избежать обратной диффузии на поверхность кристалла атомов, выбитых в результате бомбардировки, давление газа не должно превышать 10^{-4}—10^{-3} *тор*—длина свободного пути должна быть не меньше размеров сосуда. Применяя ионную бомбардировку до первого отжига, можно удалить слой бора, попавший на германий из тугоплавкого стекла (§ 11). Необходимо, однако, иметь в виду, что ионы, попавшие на стекло, вновь освобождают бор, который достигает поверхности полупроводника. Заряд со стеклянной стенки можно снять металлическим

электродом, заряженным положительно до потенциала достаточной величины. Другие части измерительной трубки, за исключением кристалла, должны обстреливаться ионами как можно меньше, чтобы не было распыления примесей. В этом заключается экспериментальная трудность метода.

О структуре чистой полупроводниковой поверхности, полученной в результате ионной бомбардировки с последующим отжигом, известно больше, чем о плоскостях раскола. Однако и здесь еще имеется много неразрешенных вопросов. Результаты наблюдений дифракции электронов

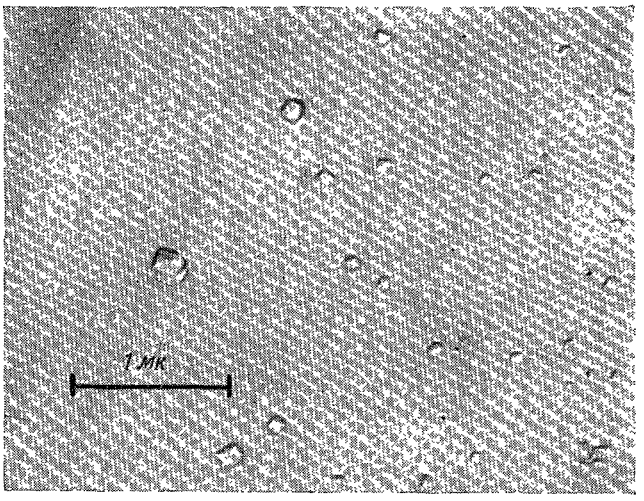


Рис. 24. Ямки травления на плоскости (100) германия *после обстрела его ионами аргона.*
Электронный микроскоп, масштаб 1 *мк* (по 58).

рассматриваются в § 15. Из распределения по различным направлениям атомов, освобожденных при катодном распылении, были сделаны также выводы об отклонении от упорядоченной структуры решетки на поверхности германия [60]. Часть этих отклонений может заключаться в появлении атомов в междоузлиях решетки.

Бомбардировка ионами ртути вызывает на поверхности германия появление многочисленных ямок травления (Ätzgruben) [57]. Ионы аргона с той же энергией и в количестве большем, чем это нужно для обычного метода очистки, вызывают, однако, гораздо меньшие повреждения поверхности: ни оптический микроскоп, ни дифракция медленных электронов (чувствительность—5% монослоя из атомов, вызывающих разрушения) [58] не обнаруживают повреждений. Снимки, сделанные с помощью электронного микроскопа, показывают, что бо́льшая часть поверхности совершенно гладкая, но приблизительно на 40% поверхности разбросаны группы мелких ямок травления с диаметром порядка 10^{-5} *см*. На рис. 24 воспроизведен такой снимок.

Представление о том, что после ионной бомбардировки решетка на поверхности кристалла сильно нарушена и при отжиге, который проводится сразу же после бомбардировки, восстанавливается, согласуется с данными измерений поверхностной проводимости германия (§ 16). Однако ни наблюдения дифракции электронов, ни снимки, полученные с помощью электронного микроскопа, не позволяют судить о том, насколько эти нарушения решетки залечиваются и будут ли они сказываться на проводимости.

IV. СВОЙСТВА ЧИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

§ 15. Исследование поверхностной структуры методом дифракции медленных электронов

Отражение быстрых электронов, падающих на поверхность [61,64], часто используется для исследования ее структуры. Однако в этих случаях затрагивается несколько слоев атомов. Поэтому из наблюдений отражения быстрых электронов трудно получить данные о структуре самого верхнего слоя атомов, а также о слоях адсорбированных газов [121].

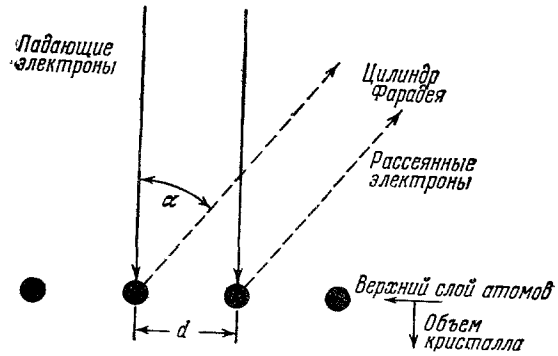


Рис. 25. Наблюдения дифракции медленных электронов на поверхности кристалла.
Электроны падают нормально к поверхности. d — постоянная решетки верхнего слоя атомов.

Большое значение для исследования чистых полупроводниковых поверхностей приобрел разработанный Фарнсуорсом и его сотрудниками [54] метод наблюдения дифракции медленных электронов. В этом методе перпендикулярно к исследуемой поверхности направляют пучок медленных электронов с энергиями от 20 до 200 *эв* (рис. 25) и с помощью передвижного цилиндра Фарадея и электрометра наблюдают рассеянные электроны (рассеяние происходит здесь без потерь энергии). Измерения Фарнсуорса показали, что при энергии электронов 50 *эв* (для монослоя серебра) не меньше 75% всех рассеянных электронов испускаются атомами самого верхнего слоя. Таким образом, этой плоской решеткой и определяется главным образом наблюдаемое явление дифракции. Предельная чувствительность этого метода составляет около 5% монослоя примесных атомов, или дефектов решетки. Однако вполне удовлетворительного объяснения наблюдаемые здесь эффекты еще не получили.

Получение диаграммы дифракционного рассеяния с помощью цилиндра Фарадея требует много времени. В недавно разработанном новом методе рассеянные электроны ускоряются и затем воздействуют на светящийся экран [67]. Приведенные здесь результаты получены первым методом.

Германиевые поверхности, предварительно отшлифованные или протравленные, а затем нагретые почти до точки плавления, не дают четкой картины дифракции. Объясняется это тем, что в кристалл попадают через диффузию атомы бора (см. § 11). Правда, как показали измерения электропроводности кремния, количество бора, попадающее этим путем в кристалл, лежит значительно ниже предела чувствительности метода дифракции электронов. Не наблюдается также картина дифракции на поверхности,

очищенной путем бомбардировки ее ионами аргона (§ 14). Резкие дифракционные максимумы появляются лишь после отжига в вакууме предварительно очищенной поверхности. Для германиевой поверхности (100), обработанной таким способом [66], были получены результаты, приведенные на рис. 26. Здесь изменялась энергия электронов, падающих на исследуемую поверхность, а цилиндр Фарадея был установлен неподвижно под углом α к вертикали (см. рис. 25). Дифракционные кривые на рис. 26

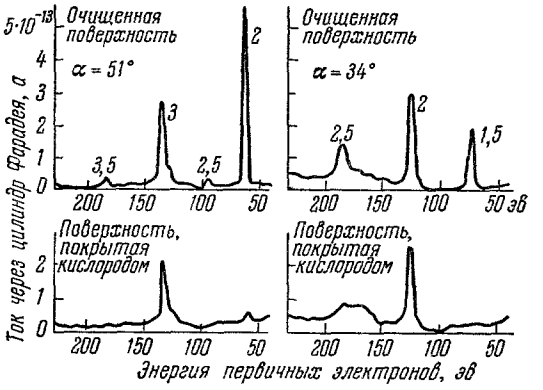


Рис. 26. Дифракция электронов на германиевой поверхности (100).

Верхние кривые сняты после ионной бомбардировки и отжига в вакууме, а нижние после следующей за ними адсорбции кислорода. Кривые дают зависимость тока через цилиндр Фарадея от энергии электронов для двух различных углов (см. рис. 25). Для дифракционных максимумов приводятся их порядковые числа (по [66]).

обнаруживают, кроме максимумов целых порядков, соответствующих нормальной постоянной решетки, еще максимумы полуцелых порядков, требующие дальнейших пояснений. Если в вакуумный прибор впустить кислород при комнатной температуре и затем снова откачать его (доведя давление в нем до 10^{-7} *тор* и сохраняя его в течение 25 *мин*), то дифракционные максимумы частично появляются, но уже не с прежней интенсивностью. При этом максимумы полуцелых порядков заметным образом исчезают.

Первоначальная дифракционная картина, наблюдавшаяся на чистой поверхности, полностью восстанавливается после кратковременного нагрева кристалла в вакууме до температуры около 800°К. Дифракционные максимумы полуцелых порядков наблюдаются лишь в тех направлениях, проекции которых на поверхность (100) дают четную сумму показателей (например, [011], [013]).

Для плоскостей (111) и (110) германия и плоскости (100) кремния были получены аналогичные результаты, включая также и появление дифракционных максимумов полуцелых порядков, исчезающих при адсорбции кислорода [54]. Между тем для алмаза после ионной бомбардировки и отжига при температуре 1400° К никаких дифракционных максимумов не наблюдалось, в то время как при нагреве до температуры ниже 1300° К на плоскости (100) появлялись максимумы целых порядков [73].

Дифракционные максимумы полуцелых порядков наблюдались для поверхностей химических соединений III—V после ионной бомбардировки и отжига. Адсорбция кислорода вызывала одинаковое уменьшение

максимумов обоих порядков. Исследованию подверглись также плоскости (100) и (111) антимонида индия и плоскость (111) антимонида галлия [70,55]. Рис. 27 дает общее представление о дифракционных максимумах, наблюдающихся на поверхности (111) антимонида галлия. Здесь нанесена зависимость от энергии электронов угла α между пучками падающих и рассеянных электронов. Точки соответствуют измеренным максимумам (ср. рис. 26), а плавные кривые вычислены по простой формуле для

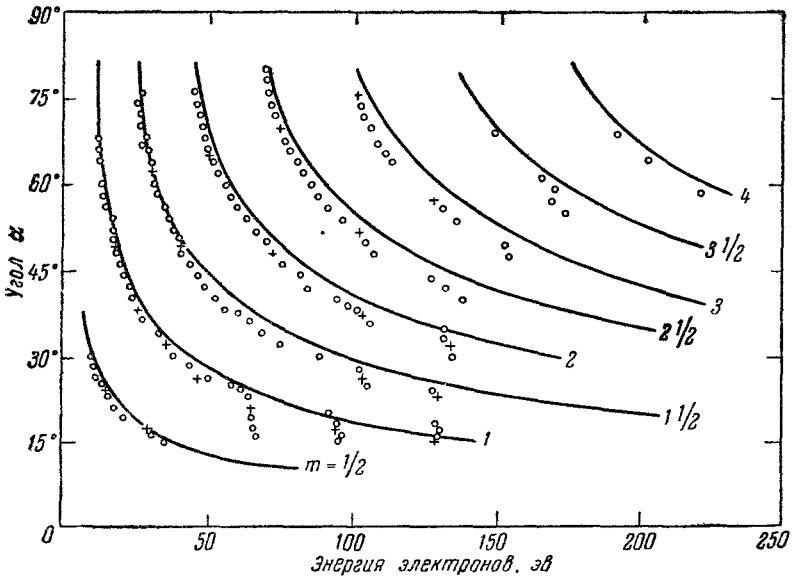


Рис. 27. Дифракция электронов на поверхности галлия (111) антимонида галлия после очистки ионной бомбардировкой и отжига.

Нанесена зависимость угла α (см. рис. 25) от энергии первичных электронов. Кружочками обозначены наблюдавшиеся максимумы. Особо большие максимумы обозначены крестиками. Плавные кривые вычислены с помощью уравнения (16,1). Для каждой кривой указано порядковое число m. Проекция направления, в котором производились наблюдения, на поверхность кристалла соответствует ориентировке (110) (по [55]).

плоской решетки, но с объемной постоянной. Каждый дифракционный максимум может быть выражен соотношением (ср. рис. 25)

$$m\lambda = d \sin \alpha, \qquad (15,1)$$

где m — порядковое число, λ — длина волны электронов, d — постоянная решетки, α — угол между падающим лучом и направлением, в котором ведутся наблюдения. Объемные потенциалы не учитывались. Результаты для других веществ можно представить в аналогичном виде.

Кристаллы германия и кремния обладают решеткой типа алмаза, а соединения III — V — решеткой типа цинковой обманки. Она также переходит в решетку типа алмаза при отождествлении атомов обоих составляющих элементов соединения. Прежде чем перейти к рассмотрению моделей структуры чистых поверхностей, следует коротко остановиться на различных возможных валентных связях атома углерода [68].

Подобно атомам германия и кремния свободный атом углерода содержит во внешней оболочке два s-электрона и два p-электрона. Таким образом, при двух непарных электронах атом углерода должен быть двухвалентным. Когда атомы образуют решетку типа алмаза, они становятся

четырехвалентными. Это можно объяснить возбуждением у s-электрона состояния p, т. е. переходом от s^2p^2 к sp^3, в котором ввиду суперпозиции (гибридизации) волновых функций появляются четыре равнозначащие валентности. Они направлены вдоль линий связи от центра к четырем вершинам тетраэдра, совпадающим с вершинами куба (рис. 28). Если представить себе разрез через куб, доходящий до верхней горизонтальной плоскости куба, то станет ясно, что на идеальной поверхности (100) решетки алмаза на один атом приходится по две свободные валентности, направленные наклонно к ней. Стоит отрезать передний верхний угол куба и тогда видно, что на один атом идеальной поверхности (111) решетки алмаза приходится лишь одна свободная валентность. Тетраэдрическое расположение валентных

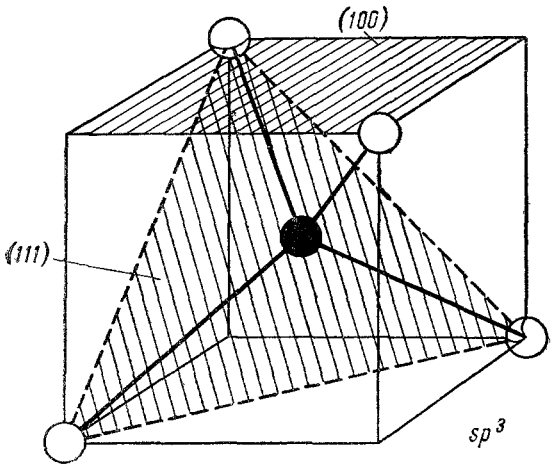


Рис. 28. Тетраэдрическое расположение валентностей атомов в решетке алмаза.

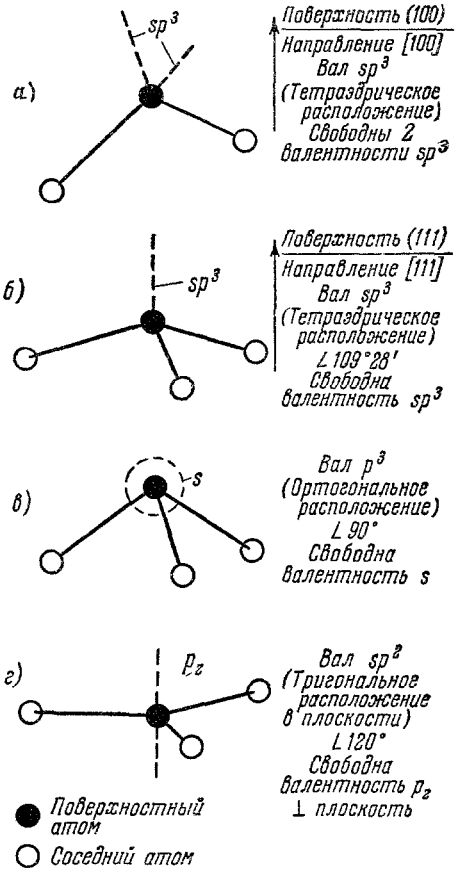


Рис. 29. Возможные валентные связи поверхностных атомов в решетке алмаза.

Свободные валентности отмечены штрихами.

связей на атом идеальных поверхностей (100) и (111) показано еще раз на рис. 29, *а* и *б*.

При двойной постоянной решетки также возможны дифракционные максимумы полуцелых порядков. В модели, предложенной для поверхности (100,) свободные валентности sp^3, действующие в направлении (011), заставляют атомы самого верхнего слоя попарно сдвигаться ближе друг к другу [66]. Это иллюстрируется рис. 30. Здесь для ориентировки внизу, в средней части чертежа приведен эскиз прямоугольного вырезанного кристалла, на котором штриховкой выделена часть поверхности (100). Справа и слева от кристалла даны перспективные изображения модели решетки. Левая модель соответствует идеальной, неискаженной структуре решетки, а правая — реальной структуре с попарно сдвинутыми атомами самого верхнего слоя. Свободные валентности представлены здесь в виде направленных вверх жирных наклонных штрихов.

Взаимное насыщение здесь возможно не больше чем для половины всех свободных валентностей.

Адсорбция кислорода вызывает насыщение валентностей на поверхности, и искажения исчезают. Процесс адсорбции на поверхностях германия и кремния должен протекать чрезвычайно упорядоченно. При этом возможно, что атомы адсорбированного кислорода занимают как раз те места, которые были бы заполнены атомами самого верхнего, вновь образованного слоя. Расстояние до следующего нижнего слоя может, конечно, измениться.

Для поверхности (100), к которой свободные валентности направлены перпендикулярно, такого рода модель неприемлема. Но она допускает другие возможные объяснения. Ввиду того, что при появлении ненасыщенных валентностей валентное состояние нарушается, многократно

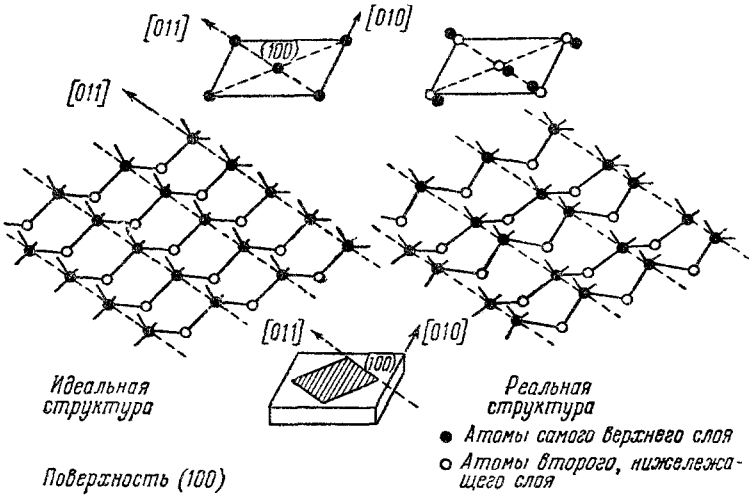


Рис. 30. Рисунок приводится для пояснения появления дифференциальных максимумов полуцелых порядков, наблюдаемых на поверхности (100) кристаллов с решеткой типа алмаза (по [66]).

дискутировался вопрос о том, что, в отличие от объемных атомов [69,72,55], у поверхностных атомов уже не имеет места гибридизация волновых функций — sp^3. А если это так, то связь с соседним слоем атомов могли бы взять на себя три p-электрона возбужденного поверхностного атома поверхности (111). Тогда свободной оставалась бы s-валентность (рис.29, *в*). В противоположность этому случаю, у радикала метила, отличающегося, как известно, тригональным распределением валентных связей, три валентности (sp^2) лежат в одной плоскости и свободна p-валентность (см. рис. 29, *г*).

Вид сверху на поверхность (111) показан на рис. 31. Если отбросить пунктирные кружочки, то получается изображение идеальной структуры без искажений. Предположение о том, что при переходе из валентного состояния sp^3 в состояние p^3 часть поверхностных атомов приподымается, позволяет объяснить появление дифракционных максимумов полуцелых порядков (рис. 29, *в*). При этом происходит уменьшение валентного угла от 109 до 90°. Тригональное распределение валентных связей у других поверхностных атомов (см. рис. 29) могло бы служить подтверждением правильности предположения о приподымании части атомов. Появления дифракционных максимумов полуцелых порядков можно

ожидать для структуры поверхности, какая получается на рис. 31, если приподнять атомы, окруженные пунктирными кружочками.

Между атомами самого верхнего слоя поверхности (111) и атомами следующего, нижнего слоя возможны одна или три валентные связи. В общем случае теоретически должен установиться второй вариант. У химических соединений, образующих при кристаллизации решетку типа цинковой обманки, можно различать поверхности (111), заполненные одними атомами A, и поверхности $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, содержащие в самом верхнем слое одни только атомы B (рис. 32). При соответствующей обработке обе эти поверхности дают различные фигуры травления [74]. Это было показано

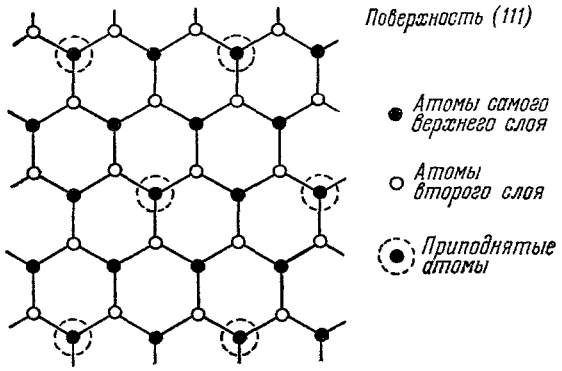


Рис. 31. Рисунок поясняет дифракционные максимумы полуцелых порядков, наблюдающиеся на поверхности (100) кристаллов с решеткой типа алмаза.

В случае идеальной структуры все атомы (черные) лежат в одной плоскости В реальной структуре атомы, обведенные кружочками, приподняты над плоскостью чертежа, нормально к ней, а остальные атомы, необведенные, опустились в противоположном направлении (по [55])

экспериментально на различных веществах. Фигуры травления антимонида галлия приведены в качестве примера на рис. 33. Само собой разумеется, что способ травления должен быть стандартизован. Для этой цели пользуются дифракционной картиной в области рентгеновского спектра, ограниченной двумя линиями, между которыми лежит край полосы поглощения для атомов одного из элементов химического соединения [75,76]. Ни для антимонида индия, ни для антимонида галлия никаких характерных различий между картинами дифракции на чистых поверхностях A и B не наблюдалось. Но у второго соединения поведение поверхностей по отношению к кислороду заметно различалось (§ 17). Для свободных валентностей на поверхностях A и B были предложены различные модели [74,77].

Наблюдения дифракции медленных электронов на плоскостях раскола и плоскостях, очищенных путем ионной бомбардировки, и сравнение полученных результатов представляли бы большой интерес. Однако, насколько известно, такие опыты производились лишь для теллурида висмута. Оказалось, что на поверхностях, очищенных тем и другим способом, наблюдается одинаковая картина дифракции и максимумы полуцелых порядков не появляются [49]. Правда, теллурид висмута обладает гексагональной структурой, а дифракционные максимумы полуцелых порядков наблюдаются у веществ с решеткой типа алмаза или цинковой обманки.

Максимумы целых порядков, наблюдаемые при дифракции медленных электронов на чистых полупроводниковых поверхностях, позволяют сделать заключение, что структура самого верхнего атомного слоя будет такой же, какой следует ожидать в плоскости обрыва объемной структуры кристалла. Возможное появление дифракционных максимумов полуцелых порядков говорит о наличии структуры с двойной постоянной

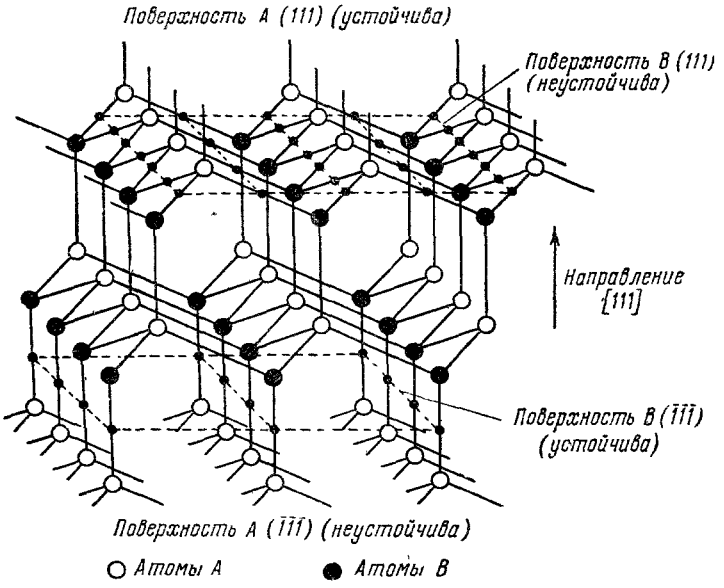


Рис. 32. Решетка цинковой обманки с поверхностями *A* и *B*.

решетки. Модели, предложенные для объяснения дифракционных максимумов полуцелых порядков на поверхности кристаллов, теоретически недостаточно обоснованы. Разработка теории дифракции медленных электронов на поверхности кристаллов еще не закончена. Она наталкивается на трудности, связанные с объемным потенциалом и обратным рассеянием электронов из более глубоких атомных слоев. Но о них здесь можно лишь упомянуть.

§ 16. Электропроводность, эффект Холла и эффект поля

На чистых полупроводниковых поверхностях связи между электронами должны быть иными, чем в объеме кристалла (§ 5). Благодаря этому возможно образование слоя пространственного заряда, в котором концентрация носителей отличается от концентрации в объеме кристалла. Необходимо также учитывать образование поверхностных зон. Для изучения всех этих вопросов особенно полезно пользоваться измерениями поверхностной проводимости (§ 8). Пользуясь эффектом Холла, можно разложить на множители произведение плотности носителей на подвижность [26]. Часто во время измерений поверхностной проводимости одновременно определяются и ее изменения, вызываемые наведенными носителями зарядов (эффект поля, § 9). Один из измерительных вакуумных приборов, применявшихся для этих измерений, показан на рис. 17. Измерения производились в основном при комнатной температуре. Ни здесь, ни в последующих параграфах температура поэтому не указывается.

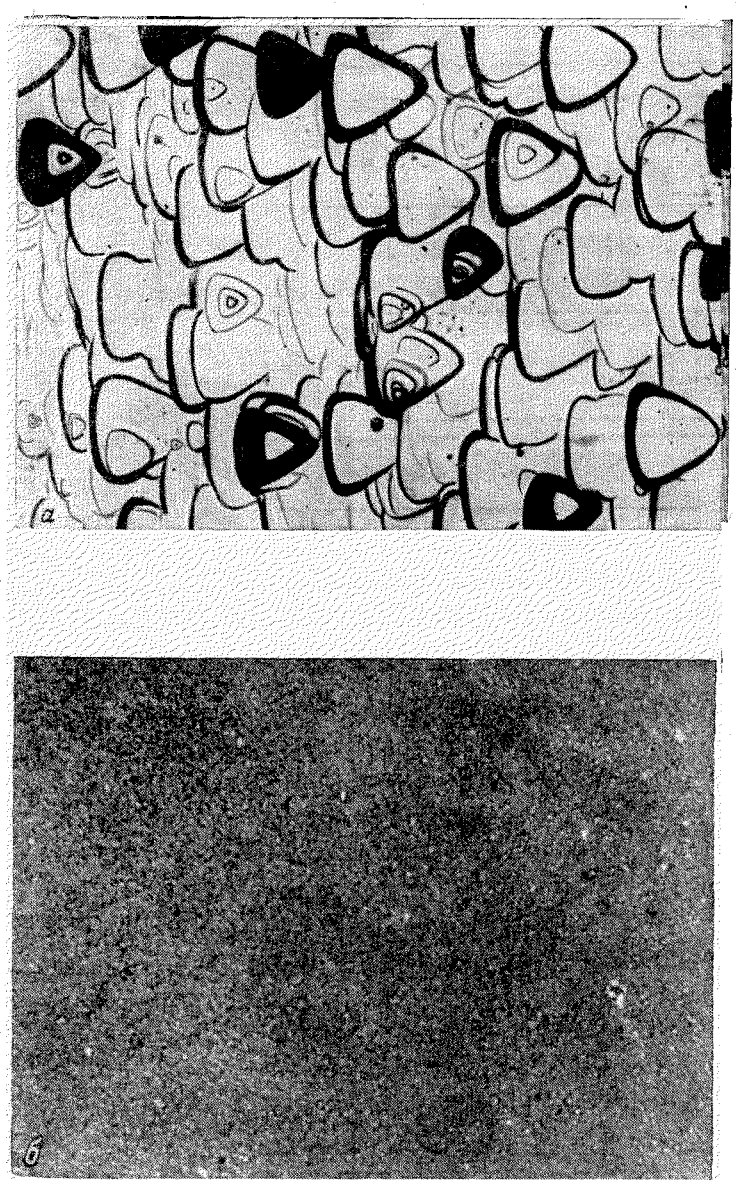


Рис. 33. Фигуры травления на плоскостях (111) и ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) антимонида галлия.

а) Поверхность галлия; б) поверхность сурьмы. Травление производилось раствором 0,4n Fe^{3+} в 12n HCl при температуре 60° С в течение 10 минут. Увеличено в 160 раз.

В лаборатории Бардина в ряде исследований германиевых поверхностей применялись три метода, указанные выше. Исследуемые поверхности очищались бомбардировкой ионами аргона с последующим отжигом в вакууме (§ 14).

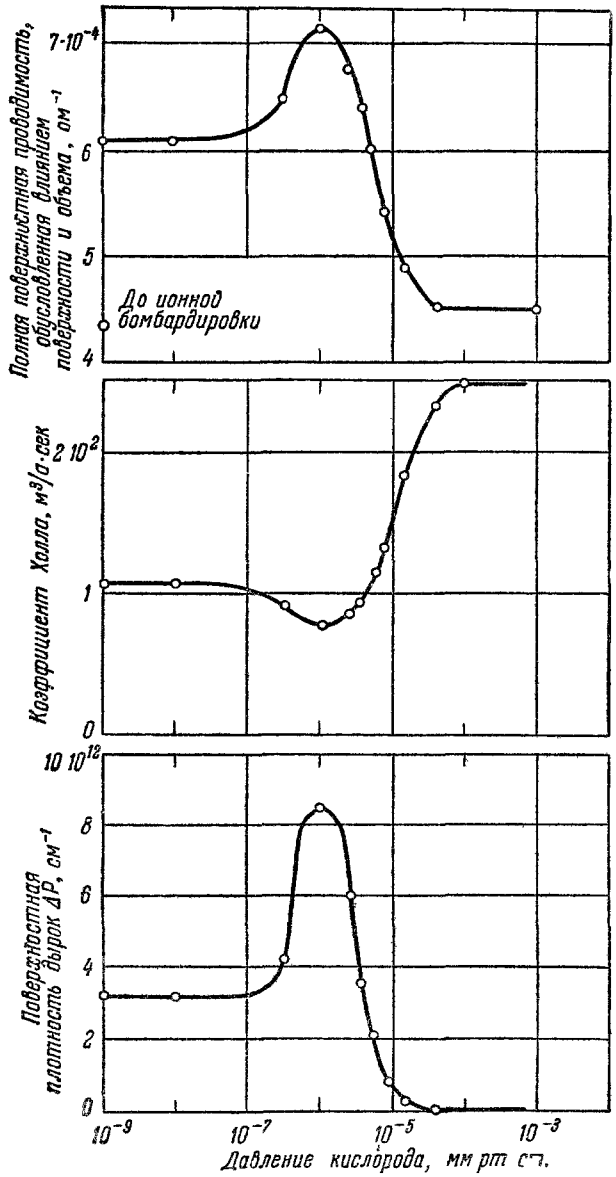


Рис. 34. Кривые зависимости полной проводимости приповерхностного слоя $\sigma_{\square}$, обусловленной влиянием поверхности и объема (см. (16,1)), эффекта Холла и плотности дырок ΔP в слое пространственного заряда, от медленно нарастающего давления кислорода для n-проводящего германия с удельным сопротивлением 20 *ом·см*.

Очистка электронной бомбардировкой и отжигом (по [27])

Наблюдения показали, что германиевая поверхность всегда обладает p-проводимостью (см., например, § 9. Эффект поля) [104]. Таким образом, на n-проводящем кристалле всегда имеется инверсионный слой (см. рис. 6). На рис. 34 приводятся результаты измерений электропроводности и эффекта Холла [27]. В этих измерениях медленно повышали давление кислорода при комнатной температуре, не дожидаясь установления стационарного состояния. Верхняя кривая дает зависимость $\sigma_{\square}$ — полной проводимости приповерхностного слоя, обусловленной влиянием поверхности и объема, — от давления кислорода (ср. § 8). Она была вычислена по проводимости g плоского тонкого кристалла без разделения ее на объемную и поверхностную (для слоя пространственного заряда) составляющие (ср. рис. 13 и (9,2)):

$$\sigma_{\square} = g\,\frac{l}{b}\,. \qquad (16,1)$$

Ввиду того, что кривая, приведенная на рис. 34, при повышении давления кислорода не проходит через минимум, она не позволяет точно разделить проводимость на объемную и поверхностную составляющие. Однако при комнатной температуре кислород, несомненно, влияет лишь на поверхностную проводимость в слое пространственного заряда, а объем-

ная составляющая проводимости $\sigma_{\triangle}$, обусловленной влиянием только поверхности, остается неизменной.

Если принять, что при больших кислородных нагрузках можно пренебречь долей проводимости, обусловленной влиянием поверхности, то, зная эффект Холла и полную проводимость, можно вычислить поверхностную плотность дырок в слое пространственного заряда [27]. Кривая плотности дырок приведена в нижней части рис. 34. Плотность дырок

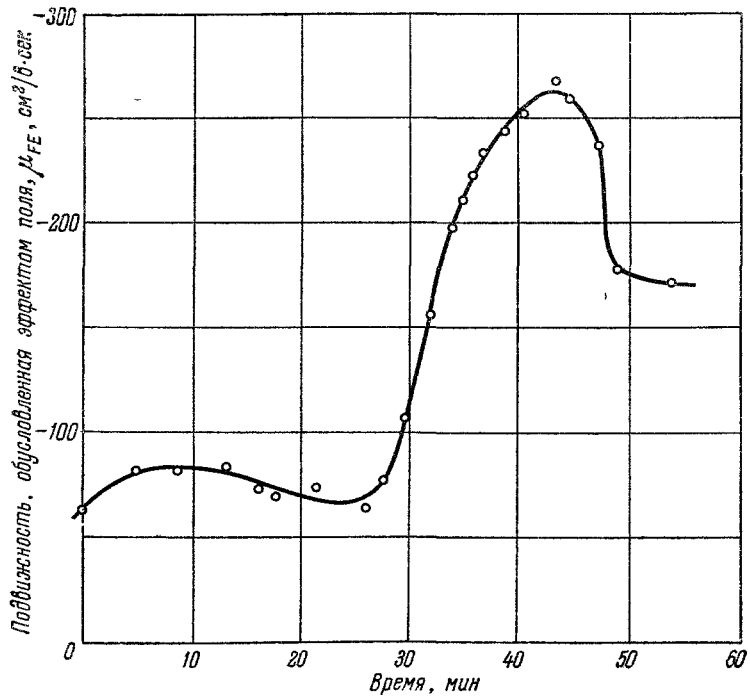


Рис. 35. Изменение со временем подвижности, обусловленной эффектом поля после впуска кислорода (при давлении 10^{-7}—10^{-8} *тор*), для германия (*n*-проводящего, удельное сопротивление 20 *ом·см*). Плоскость (100). Очистка ионной бомбардировкой и отжигом. Поверхность обладает *p*-проводимостью (по [79]).

возрастает с увеличением адсорбции кислорода, достигает максимума и затем падает до очень малых величин. По мере того как энергетическая зона все сильнее изгибается, подвижность дырок в слое пространственного заряда падает. Это находится в качественном согласии с вычислениями Шриффера (§ 8). На чистой поверхности подвижность дырок равна ~ 600 *см²/в·сек* [27].

Кривая подвижности, вызванной эффектом поля (рис. 35), также проходит через максимум, соответствующий бо́льшему давлению кислорода, чем для электропроводности (рис. 35). К моменту, когда подвижность достигла максимума, электропроводность успела упасть до значения $(6 \div 8) \cdot 10^{-5}$ *ом*$^{-1}$. Зависимости электропроводности и подвижности, обусловленной эффектом поля, от дозировки кислорода (давление $\times$ время), к сожалению, не снимались. Между тем из этих зависимостей можно было бы получить данные о покрытии поверхности кислородом (ср. § 17).

Рис. 36 показывает, как влияет кислород на поверхностную проводимость германия. Легко видеть, что молекулярный водород не оказывает

на нее никакого влияния. Но как только на раскаленной вольфрамовой проволоке образуется атомарный водород, поверхностная проводимость резко меняется, причем на поверхности, предварительно покрытой окисью, p-проводимость под действием водорода падает, а на чистой поверхности возрастает. Как и в случае адсорбции кислорода, изменения, вызванные действием водорода, в вакууме в значительной мере сохраняются. Эти изменения не могут вызываться действием воды, образующейся из водорода, поскольку электропроводность чистой поверхности возросла бы при наличии водяного пара [79]. Согласно измерениям подвижности, обусловленной эффектом Холла, плотность дырок на чистой поверхности возрастает под действием водорода на $2 \cdot 10^{12}$ $см^{-2}$, т. е. почти в два раза. Если вслед за водородом впустить кислород, то он уничтожит как электропроводность, обусловленную действием водорода, так и свойственную чистой поверхности (рис. 37).

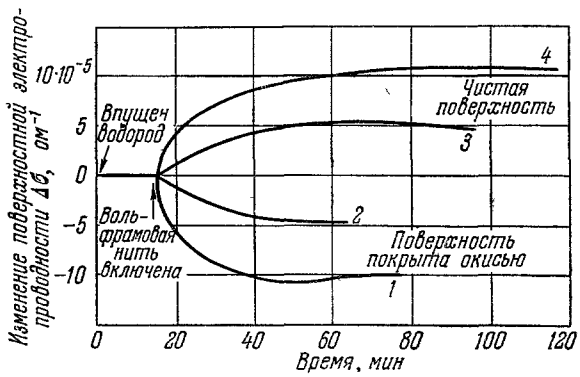


Рис. 36. Изменение поверхностной проводимости $\Delta\sigma$ германия со временем (n-проводящего, удельное сопротивление 20 $ом \cdot см$) под действием молекулярного и атомарного водорода.

Большие плоскости тонкого кристалла имеют ориентировку (1 00) и обладают p-проводимостью. Кривые *1* и *2* сняты после травления и нагрева поверхности, а кривые *3* и *4* после ионной бомбардировки и отжига (по [31]).

Кратковременным нагревом кристалла в вакууме до температуры 800° К можно восстановить первоначальные свойства германиевой поверхности, утраченные ею под действием кислорода или водорода.

Результаты, полученные Форманом [80] для германия, очищенного ионной бомбардировкой, качественно согласуются с результатами группы Бардина и Хэндлера.

При измерении поверхностной проводимости и эффекта поля для плоскостей раскола приходится преодолевать большие экспериментальные трудности (ср. § 13). Между тем результаты этих измерений представляют большой интерес. Уже из первых ориентировочных измерений как будто вытекает, что состояние свежей германиевой плоскости раскола примерно соответствует собственной проводимости [52]. В то же время, согласно более обстоятельным измерениям миннеаполис-хониуэльской группы, на плоскости раскола n-проводящего германия имеется инверсионный слой, какой обычно наблюдается после ионной бомбардировки [46]. На рис. 38

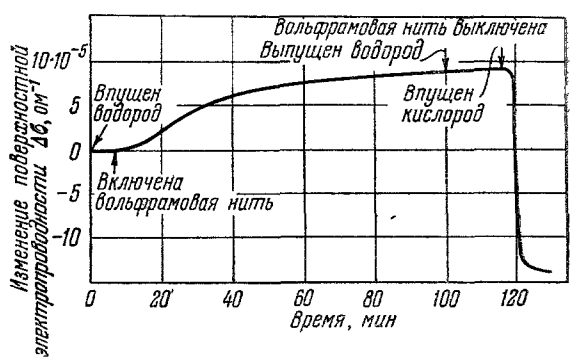


Рис. 37. Изменение поверхностной электропроводности $\Delta\sigma$ со временем под действием водорода и затем кислорода для германия (n-проводящего, удельное сопротивление 23 $ом \cdot см$).

Большие плоскости тонкого кристалла имеют ориентировку (111) и обладают p-проводимостью Очистка ионной бомбардировкой и отжигом (по [31]).

и 39 приводятся некоторые результаты этих измерений. В первом опыте (рис. 38), производившемся при давлении кислорода 10^{-5} *тор*, продолжительность измерений была недостаточна для того, чтобы кривая $\Delta\sigma$ прошла через минимум, соответствующий переходу от *p*- к *n*-проводимости, поэтому из нее нельзя было определить абсолютное значение поверхностной проводимости. Эта кривая, достигнув максимума, далее непрерывно падает, что находится в согласии с наблюдениями над поведением поверхностей, очищенных ионной бомбардировкой (см. рис. 34). При повышении давления кислорода до 13 *тор* кривая $\Delta\sigma$ (рис. 39) очень скоро после начала опыта проходит через минимум, соответствующий перемене знака эффекта поля. Под действием кислорода при комнатной температуре начальная сильная *p*-проводимость поверхности через некоторое время переходит в *n*-проводимость. Полученное для чистой поверхности значение поверхностной проводимости $3{,}2\cdot10^{-4}$ *ом*$^{-1}$ имеет тот же порядок, что и проводимость поверхности, очищенной ионной бомбардировкой. Если в случае, соответствующем рис. 34, пренебречь проводимостью в слое пространственного заряда, то для проводимости чистой поверхности получится значение $2\cdot10^{-4}$ *ом*$^{-1}$.

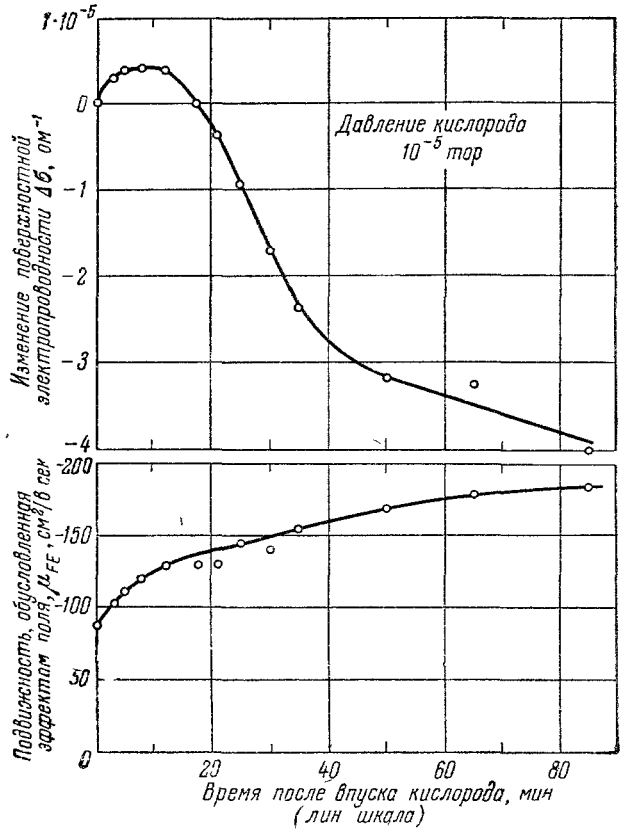


Рис. 38. Изменение со временем поверхностной электропроводности $\Delta\sigma$ и подвижности, обусловленной эффектом поля, μ_{FE} после впуска кислорода для германия (*n*-проводящего, удельное сопротивление 25 *ом·см*, плоскость раскола (111)) (по [46]).

Упомянутая группа исследователей повторила свои измерения для плоскостей раскола германия. Эта проверка была сделана с целью убедиться, что остальные нерасщепленные поверхности кристалла не подверглись заметному воздействию кислорода [81]. Проверка производилась при помощи канальных измерений по методу Штаца [103]. Для этой цели в *n*-проводящий кристалл вводятся через диффузию акцепторы и, таким образом, в нем создается структура *p* — *n* — *p*. Если теперь расколоть кристалл в вакууме поперек этих трех зон, то на плоскости раскола *n*-зоны образуется *p*-проводящий слой (канал), соединяющий обе *p*-зоны. Здесь действие кислорода оказалось таким же, как и в рассмотренных выше случаях, и поверхностная проводимость получилась равной $9\cdot10^{-5}$ *ом*$^{-1}$, что находится в хорошем согласии с другими данными. Таким образом, относительно германия можно сказать, что как на плоскости раскола, так

и на плоскости, очищенной ионной бомбардировкой, имеется поверхностный слой, обладающий сильной p-проводимостью. Что касается n-проводящего кристалла, то на его поверхности имеется инверсионный слой (см. рис. 6). В нем содержится около 10^{12} *дырок/см*^{2}. Согласно теории пространственного заряда при такой поверхностной плотности заряда поверхностные зоны настолько сильно изгибаются вверх, что на поверхности может наступить вырождение дырочного газа (см. рис. 10). Что это так, следует также из наблюдений, показывающих, что в области температур от 90 до 300°К поверхностная проводимость не зависит от температуры [79]. При решении вопроса о применимости простой энергетической схемы в случаях большой плотности заряда следует исходить из соображений, приводимых в конце § 8.

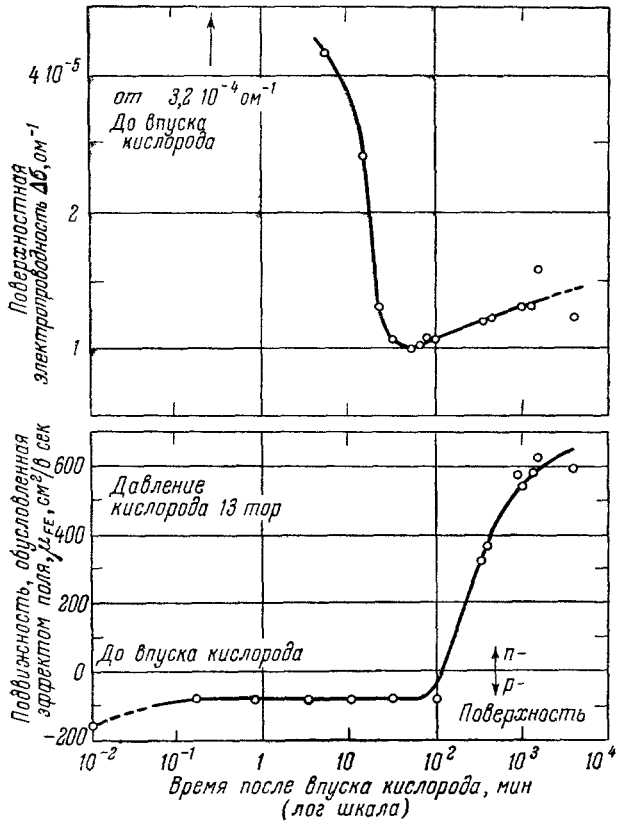


Рис. 39. Изменение со временем после впуска кислорода подвижности, обусловленной эффектом поля, и поверхностной электропроводности $\Delta\sigma$ для германия (n-проводящего, удельное сопротивление 25 *ом·см*, плоскость раскола (111)).

Давление кислорода в 10^6 раз выше, чем на рис 38 (по[46]).

Считают, что p-проводимость чистых германиевых поверхностей обязана своим происхождением таммовским поверхностным уровням, действующим как акцепторы (§ 5). Плотность заполненных поверхностных уровней, вытекающая из плотности дырок, составляет около $3\cdot10^{12}$ *см*$^{-2}$, в то время как плотность атомов самого верхнего слоя равна около 10^{15} *см*$^{-2}$. В § 22 приводится дальнейшее рассмотрение этого вопроса, как и эффекта поля и влияния кислорода.

Влияние водорода на поверхностную проводимость германия может сказаться в появлении на его поверхности доноров, обязанных своим происхождением взаимодействию водорода с кислородом окиси германия. Аналогичное объяснение (появление доноров) получило изменение проводимости кристаллов окиси цинка под действием атомарного водорода, как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого воздуха [17]. Между тем на чистых поверхностях p-проводимость возрастает под действием водорода. Возможно, что это происходит за счет увеличения плотности поверхностных уровней, действующих как акцепторы. Эти дополнительные уровни должны были бы лежать ниже уровня Ферми (ср. левую часть рис. 6).

До сих пор сделано мало измерений для чистых кремниевых поверхностей. Исследование поверхностей, очищенных ионной бомбардировкой, требует не только измерений электропроводности, но также и наблюдений эффекта поля [35]. Хониуэльской группой были проведены предварительные измерения для плоскостей раскола кремния [82]. Результаты наблюдений эффекта поля показали, что свежая плоскость раскола кремния обладает n-проводимостью ($\mu_{FE} = 50$ *см*^{2}/*сек*). Ввиду слабого влияния кислорода на эффект поля и на поверхностную проводимость, вначале было невозможно отличить поверхность с сильной n-проводимостью и очень большой плотностью поверхностных уровней от поверхности, обладающей почти собственной проводимостью. Были также произведены канальные измерения как для n-, так и для p-проводящих кристаллов. Однако ни в одном случае не удалось обнаружить на плоскостях раскола их инверсионные слои, поверхностная проводимость которых превышала бы 10^{-8} *см*$^{-1}$. Таким образом, для плоскостей раскола кремния были получены иные результаты, чем для плоскостей раскола германия, обладающих p-проводимостью, равной около 10^{-4} *ом*$^{-1}$. Этот вопрос еще будет рассмотрен в § 22 (ср. также рис. 44 с сопровождающим его текстом).

В настоящее время нет никаких сведений об измерениях электропроводности и эффекта поля для чистых поверхностей других полупроводников.

§ 17. Адсорбция кислорода

Чаще других реакций полупроводниковых поверхностей с газами изучается адсорбция кислорода при комнатной температуре. По этому вопросу существует обширная литература, которую можно найти в обзорах Грина [83]; здесь приводятся лишь краткие данные.

Чистые германиевые поверхности получаются раскалыванием кристаллов в вакууме. Затем в вакуумный прибор впускают кислород и наблюдают уменьшение давления газа [84]. От начала и примерно до покрытия поверхности кристалла монослоем процесс адсорбции кислорода протекает очень быстро, а затем поглощение кислорода продолжается очень медленно. Этот медленный процесс удается проследить до момента, когда число атомов кислорода на единицу поверхности достигнет около 2,4 [84]. Течение этого процесса во времени с хорошим приближением описывается логарифмическим законом. Измерения адсорбции кислорода производились также и для германиевых поверхностей, очищенных ионной бомбардировкой. Количество адсорбированного кислорода определялось микровзвешиванием в вакууме с помощью очень чувствительных микровесов [86].

Чистые поверхности кремния, предназначавшиеся для измерений адсорбции кислорода, получались либо раскалыванием кристаллов в вакууме [92], либо сильным нагревом кристаллов [88] (см. § 11).

В связи с вопросом о чистоте поверхностей особый интерес представляет вероятность прилипания кислорода, определяющая скорость адсорбции кислорода чистой поверхностью при заданном остаточном давлении кислорода. Вероятность прилипания S определяется отношением числа адсорбированных молекул кислорода к числу молекул, попавших на поверхность из газового пространства. Когда все молекулы кислорода, достигшие поверхности, адсорбированы ею, то $S = 1$. Часть поверхности, покрытой адсорбированными атомами или молекулами кислорода, называется покрытием и обозначается через θ. Следовательно, $\theta = 1$ соответствуют адсорбированному монослою.

Зависимость вероятности прилипания кислорода к чистым поверхностям различных полупроводников от покрытия θ представлена на

рис. 40. Имеются еще данные (вытекающие из наблюдений дифракции медленных электронов), что для плоскости (111) германия вероятность прилипания в 10—20 раз меньше, чем для плоскости (100) [85]. При пользовании методом дифракции медленных электронов для определения вероятности прилипания на исследуемую поверхность кристалла воздействуют кислородом заданного малого давления и наблюдают спадание во времени дифракционного максимума. Для определения численного

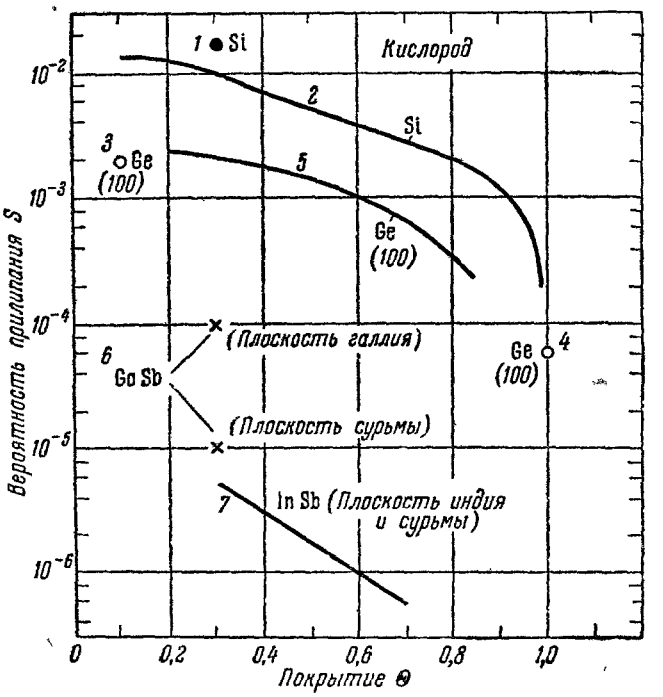


Рис. 40. Зависимость вероятности прилипания S кислорода к чистым поверхностям различных полупроводников от покрытия θ, найденная из наблюдений:

1 — холодной эмиссии («начального значения») поверхности, очищенной нагревом (по [43,42]); *2* — изменения давления кислорода на поверхности, очищенной нагревом (по [88]); *3* и *4* — взвешивания после очистки поверхности ионной бомбардировкой (по [87]); *5* — дифракции электронов на поверхности, очищенной ионной бомбардировкой (по [5]); *6* и *7* — дифракции электронов на поверхности, очищенной ионной бомбардировкой (по [55,70]).

значения вероятности прилипания потребовалось сделать ряд предположений, допустимость которых вызвала дискуссию [39]. Приведенные на рис. 40 значения вероятности прилипания, а также их корреляция с определенными значениями покрытия в большинстве случаев не вполне надежны. В то же время значения вероятности прилипания, полученные для германия и кремния различными способами, хорошо согласуются между собой.

На рис. 41 представлены результаты аналогичных измерений, полученные для чистых вольфрамовых поверхностей при воздействии на них различными газами. При сравнении их с рассмотренными выше измерениями бросается в глаза очень малое значение вероятности прилипания кислорода к чистым полупроводниковым поверхностям. Оно на несколько порядков меньше единицы даже при малых покрытиях. Влияние кислорода на дифракцию медленных электронов вовсе не было обнаружено для пло-

скостей раскола теллурида висмута [90]. Интересно отметить (рис. 40), что у антимонида галлия вероятность прилипания на плоскости галлия на порядок величины выше, чем на плоскости сурьмы (ср. с § 15, рис. 32 и 33) [55]. Такой разницы у антимонида индия [70] не наблюдается.

Калориметрические измерения теплоты адсорбции (ср. рис. 4) производились на напыленных слоях германия и кремния [91]. Величина эффективной площади определялась из измерений адсорбции криптона по методу БЭТ [37]. Как для германия, так и для кремния теплота адсорбции оказалась очень высокой (рис. 42) и близкой к теплоте окисления. Теплота адсорбции имеет следующие значения: для GeO — 122 и для GeO_2 — 129 *ккал/мол* (O_2) [93]; для SiO и SiO_2 даются значения от 205 до 210 *ккал/мол* (O_2) [94]. Для напыленных слоев измерения такого рода не производились вовсе. Таким образом, для монокристаллов таких данных не существует.

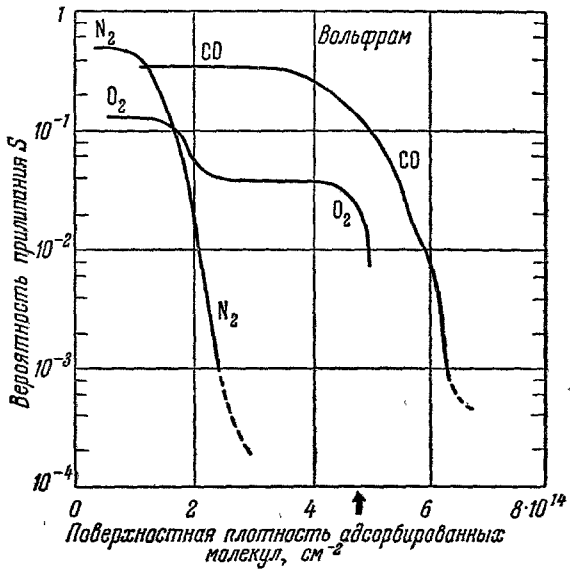


Рис. 41. Зависимость вероятности прилипания S различных газов к чистой поверхности вольфрама от поверхностной плотности адсорбируемых молекул.

Очистка производилась с помощью отжига. Стрелка у оси абсцисс указывает поверхностную плотность атомов вольфрама на плоскости (411) (по [32]).

Отжиг кристаллов в вакууме позволяет восстановить первоначальные свойства чистых германиевых и кремниевых поверхностей, утраченные ими при адсорбции кислорода. Что эти свойства действительно восстановились, можно проверить, наблюдая дифракцию электронов и измеряя поверхностную проводимость, эффект поля и работу выхода. Что же касается требуемых для восстановления температур и продолжительности отжига, то они, по-видимому, мало отличаются от значений, оказавшихся наиболее подходящими для обработки поверхностей после ионной бомбардировки (см. § 14). Все сказанное относится также и к рассмотренным выше двум химическим соединениям III — V (GaSb и InSb, дифракция электронов) [55].

Ввиду полученных из измерений очень больших значений теплоты адсорбции особенно поразительным представляется довольно быстрое восстановление свойств германия и кремния при средних температурах (см. рис. 42). Это кажущееся противоречие можно объяснить следующим образом: при восстановлении поверхности нагревом в вакууме кислород не выделяется снова в виде газа, не наблюдается и повышения давления. Можно было бы, однако, показать, что здесь происходит испарение монооксиси германия [95]. Необходимо также иметь в виду возможную диффузию кислорода в объем кристалла [96]. Аналогичные явления имеют, по-видимому место и в кремнии, так как монооксись кремния, подобно монооксиси германия, обнаруживает значительное давление пара при температурах, при которых обычно происходит восстановление поверхностей. Толстые

слои окиси, образующиеся на поверхности германия при травлении, не поддаются уничтожению нагревом. Между тем с кремния нагревом до значительно более высоких температур эти слои удается удалить (§ 11).

Наиболее важные результаты описанных выше исследований можно кратко выразить следующим образом: для рассмотренных чистых полупроводниковых поверхностей, даже при небольших покрытиях, вероятность прилипания кислорода на несколько порядков величин меньше 1 (см. рис. 40). Для германия и кремния значения теплоты адсорбции очень велики и лишь мало отличаются от значений теплоты окисления (см. рис. 42). Во всех рассмотренных случаях можно было умеренным нагревом кристаллов в вакууме восстановить свойства их чистых поверхностей, утраченные из-за адсорбции кислорода при комнатной температуре. Большое

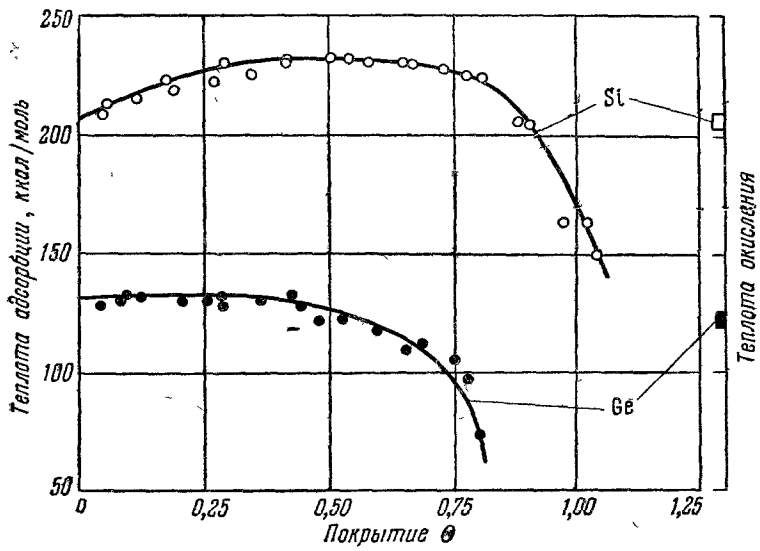


Рис. 42. Пары германия и кремния—зависимость теплоты адсорбции кислорода от величины покрытия θ.
Для сравнения приведена теплота окисления (по [91]).

значение теплоты адсорбции говорит о том, что здесь имеет место хемосорбция, при которой происходит расщепление молекул кислорода (см. рис. 4). Здесь фактически уже невозможно отделить адсорбцию от окисления. В тонких слоях во время реакции, которая должна протекать примерно при комнатной температуре, теплота адсорбции может вызвать повышение температуры отдельных кристаллитов. Было бы желательно провести проверочные опыты на монокристаллах.

§ 18. Определение работы выхода методом Кельвина

Данные об энергетических уровнях, полученные в многократных измерениях методом Кельвина работы выхода из чистых полупроводниковых поверхностей, дополняют результаты измерений поверхностной проводимости и эффекта поля. Рис. 43 поясняет принцип метода. В вакууме, параллельно исследуемой полупроводниковой поверхности, расположен вибрирующий плоский металлический электрод, образующий с ней плоский конденсатор. Ввиду периодического изменения емкости конденсатора существующее в нем электрическое поле (вызванное, например,

приложенной э.д.с. между обкладками) вызывает в соединительной цепи переменный ток. Этот ток можно довести до нуля с помощью соответственно подобранного постоянного компенсирующего напряжения. Величина его будет в точности равна гальванической э.д.с. Умножив ее на элементарный заряд, получим разность работ выхода из материалов обеих обкладок конденсатора. Более подробно этот метод описан в работе Эберкагена [98]. Для абсолютных измерений необходимо знать величину работы выхода из металлического электрода. Однако часто можно удовлетвориться и относительными измерениями.

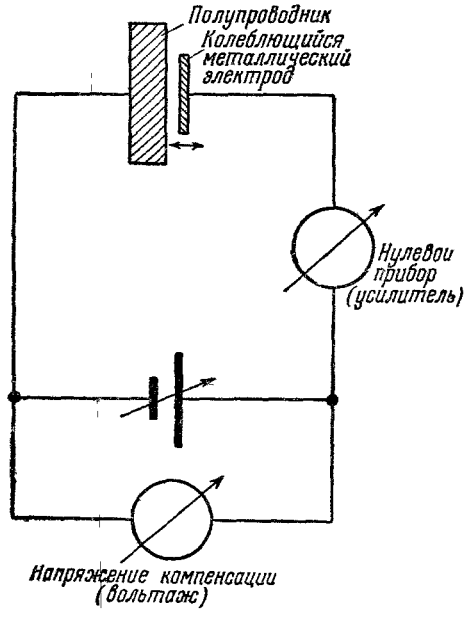


Рис. 43. Схема эксперимента для измерения напряжения методом Кельвина.

Ниже приводятся некоторые результаты измерений работы выхода из полупроводниковых поверхностей, подвергшихся ионной бомбардировке (§ 14). Для плоскостей германия различной кристаллографической ориентировки получена [99] следующая последовательность значений работы выхода: $W(100) > W(110) > W(111)$, а разности работ выхода составляли: $W(100) - W(111) \cong 0{,}06$ *эв* и $W(100) - W(111) \cong 0{,}015$ *эв*. Установить влияние объемных примесей на разность работ выхода оказалось невозможным. Такая же последовательность значений работ выхода была обнаружена и для кремния [100]. Она соответствует последовательности значений поверхностной плотности свободных валентных уровней (§ 15). Для германия разности работ выхода для различных плоскостей значительно меньше, чем для вольфрама. Возможно, что этим объясняется слабая контрастность картины холодной эмиссии германиевой поверхности, предварительно очищенной холодным испарением (§ 12 и рис. 21).

Работа выхода из германия возрастает после адсорбции кислорода. Это приращение работы выхода варьирует в пределах от 0,18 до 0,29 *эв*, в зависимости от ориентировки плоскости и рода примеси [101]. Работа выхода принимает прежнее значение после отжига кристалла в течение 15 *мин* при температуре 770° К (§ 17). Согласно литературным данным [100] кислород вызывает аналогичное увеличение работы выхода также и из кремния.

Так как тепловая работа выхода отсчитывается от уровня Ферми, следовательно, она должна зависеть от концентрации примеси. Таким образом, при высоко лежащем уровне Ферми (n-проводимость) работа выхода из данного полупроводника должна быть меньше, чем при низко лежащем уровне Ферми (случай p-проводимости). При большой концентрации примесей, доходящей до границы вырождения, разность работ выхода настолько возрастает, что становится равной ширине запрещенной зоны (см. рис. 1). На величину работы выхода влияют слои пространственного заряда, образующиеся на полупроводниковых поверхностях. Влияние концентрации примесей особенно удобно изучать на $p - n$-переходах, т. е. на монокристаллах, одна половина которых обладает n-проводимо-

стью, а другая p-проводимостью. Пользуясь теми же противоэлектродами, можно ограничиться относительными измерениями и получить разность работ выхода n- и p-проводящей половин кристалла. Для германиевого кристалла (поверхность его подверглась ионной бомбардировке) измеренное таким способом значение разности работ выхода составляло 0,002 (± 0,004) *эв*, в то время как вычисления по положению уровня Ферми дали для разности 0,34 *эв* [102].

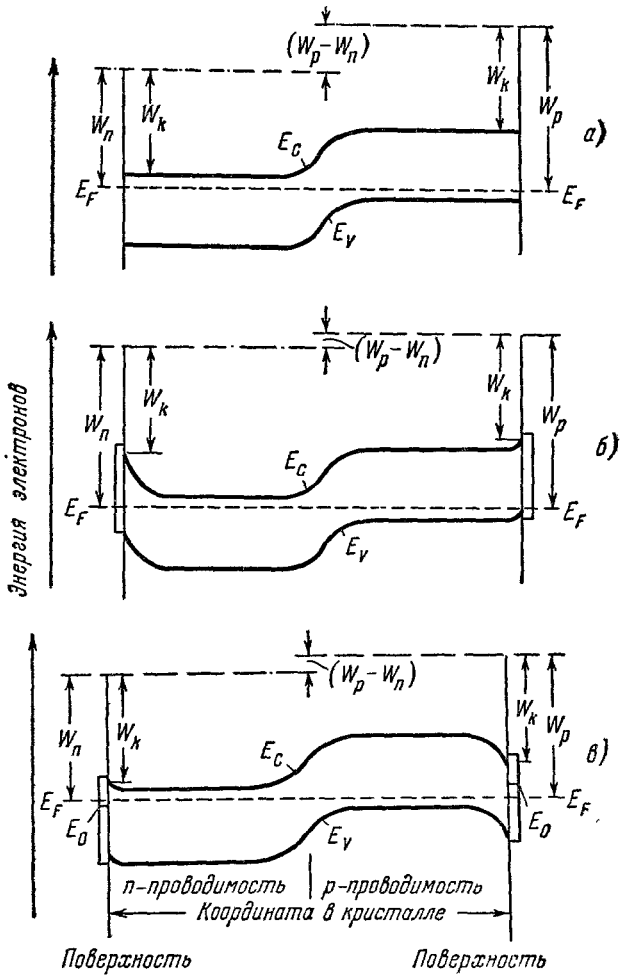


Рис. 44. Схема уровней энергии p—n-перехода:

а) при отсутствии поверхностных состояний; *б*) в случае континуума поверхностных акцепторов; *в*) при наличии поверхностных состояний и нейтрального уровня энергии E_0. W_n, W_p — работы выхода для n- и p-участков кристалла. Величина работы выхода W_k не зависит от примесей (обозначения E_C, E_V и E_F см. на рис. 1).

Аналогичные измерения производились для плоскостей раскола кремниевых кристаллов [47]. В этих измерениях переход p — n проходил поперек плоскости раскола. В одном случае измерения дали для разности работ выхода значение 0,1 *эв* вместо вычисленного значения 0,7 *эв*, а в другом случае для кристалла с большой концентрацией примеси измеренное значение составляло 0,15 вместо 1,0 *эв*, полученного из вычислений. Для отдельных кремниевых кристаллов с введенными в них однородными примесями измерения абсолютных значений работы выхода из плоскостей разлома дали аналогичные результаты [51]. Измеренное значение разности работ выхода из n-проводящих и p-проводящих кристаллов, доведенных большой концентрацией примеси до вырождения (когда уровень Ферми лежит внутри одной из зон; рис. 1), составляло меньше 0,2 *эв* при ширине запрещенной зоны 1,2 *эв*.

Рис. 44 поясняет измерения на p — n-переходах. Рис. 44, *а* дает схему энергетических уровней на p — n-переходе для случая, когда на обеих поверхностях отсутствуют слои пространственного заряда. Разность работ выхода (W_p — W_k) здесь измеряется разностью неодинаковых расстояний от зон проводимости до уровня Ферми. Рис. 44, *а* и *б* иллюстрируют влияние поверхностных слоев пространственного заряда на работу выхода. В первом случае предполагается существование кон-

тинуума поверхностных уровней акцепторного характера, заполненных электронами почти до самого уровня Ферми. Они создают отрицательные поверхностные заряды различной величины на каждой из половин кристалла, содержащих примеси противоположного характера, и вызывают неодинаковый изгиб их поверхностных зон, а это приводит к уменьшению разности работ выхода.

Рис. 44, *в* соответствует другому возможному случаю. Здесь предполагается, что когда уровень Ферми проходит через E_0, т. е. когда континуум поверхностных уровней заполнен почти до E_0, последние не несут поверхностных зарядов. Уровень E_0 задается поверхностными уровнями, и положение его, как и примесных уровней, относительно краев зоны остается неизменным. При тепловом равновесии заполнение энергетических уровней как в объеме кристалла, так и на его поверхности определяется положением уровня Ферми. Поверхность кристалла заряжена отрицательно или положительно в зависимости от того, лежит ли уровень Ферми выше или ниже E_0. Изгиб зоны будет направлен в первом случае вверх, а во втором — вниз, т. е. всегда так, что в «процессе регулирования» уровень E_0 смещается в сторону уровня Ферми. На поверхностях обеих половин кристалла края поверхностных зон стремятся занять одинаковое положение относительно уровня Ферми. Все это приводит к уменьшению разности работ выхода. В работе Бардина[14] приводится случай, аналогичный представленному на рис. 44, *в*.

Рис. 44, *б* может приближенно служить для пояснения процесса в германии. Так, добиваясь несколько большего изгиба поверхностной зоны на *n*-проводящей стороне кристалла, можно уменьшить разность работ выхода до ее измеренного значения, а рис. 44, *в* можно связать с наблюдениями на плоскостях раскола кремния и не только в отношении разности работ выхода, но также и эффекта поля и канальных измерений (§ 16). Следует, однако, подчеркнуть, что существуют еще другие возможные способы описания явлений на поверхности германия, кроме рис. 44, *в*; так, например, можно описать наблюдения с помощью дискретных уровней. Что касается рис. 44, то он был построен в предположении, что дальнейшее увеличение работы выхода (обозначенной через W_h) не зависит от концентрации примесей.

Из измерений на чистых германиевых и кремниевых поверхностях вытекает следующее: работа выхода мало зависит от кристаллографического направления плоскости, и наибольшее значение работы выхода будет соответствовать плоскостям с наибольшей плотностью свободных валентностей. При адсорбции кислорода работа выхода возрастает на несколько десятых долей *эв*. Таким образом, здесь необходимо учитывать не только возможное изменение изгиба поверхностной зоны, но также и воздействие на другие слагаемые работы выхода (обозначенные на рис. 44 через W_h). Изменение работы выхода в зависимости от концентрации примеси значительно меньше вычисленного и имеет обратный знак. Это расхождение требует для своего объяснения предположения о существовании слоев пространственного заряда, что приводит к различному изгибу энергетических зон на *n*-проводящей и *p*-проводящей половинах кристалла.

§ 19. Поверхностная рекомбинация

Скорость «поверхностной рекомбинации» служит мерой, показывающей, как быстро выравниваются отклонения концентрации носителей от ее значения в состоянии равновесия около центров рекомбинации на поверхности. Изучая ее, можно получить новые данные о нарушениях решетки на поверхности кристалла, поскольку они в качестве центров

рекомбинации влияют на исчезновение и возникновение пар электрон — дырка. Чаще всего для измерения поверхностной рекомбинации изменяют концентрацию носителей, используя поглощение света (фотопроводимость). Однако важную роль в этих измерениях играют также инжекция и экстракция носителей. В настоящее время известно многое относительно центров рекомбинации на травленых поверхностях, однако для чистых поверхностей пока еще существует очень мало экспериментальных данных. Поэтому вопросы определений и моделирования здесь рассматриваться не будут [3].

На германиевых поверхностях, подвергшихся ионной бомбардировке, скорость рекомбинации очень высока и изменяется в пределах от $5 \cdot 10^3$ до 10^4 *см/сек*. После отжига кристаллов скорость эта падает до значений от 250 до 600 *см/сек* [105, 106]. Мадден и Фарнсуорс не обнаружили никакого изменения скорости при последующем впуске кислорода [106]. В то же время, согласно сообщению Ло и Гаррета [105], начиная с момента, когда кривая поверхностной проводимости прошла через максимум (см. рис. 34), поверхностная скорость рекомбинации медленно нарастает и достигает значения $1{,}8 \cdot 10^3$ *см/сек*.

Это хорошо согласуется с результатами наблюдений для плоскостей раскола германия [52]. Для свежих плоскостей раскола были получены значения скорости рекомбинации от 100 до 300 *см/сек*. После впуска воздуха она возрастала почти в шесть раз.

На поверхностях, нарушенных ионной бомбардировкой, следует ожидать больших значений поверхностной скорости рекомбинации. Аналогичные результаты получаются после пескоструйной очистки или шлифовки поверхности [3]. На чистых и травленых поверхностях скорость рекомбинации одинаково мала. Ввиду большой плотности поверхностных уровней такое низкое значение скорости рекомбинации представляется неожиданным. Однако это можно, по-видимому, объяснить следующим образом: чтобы могла иметь место рекомбинация, из объема кристалла на поверхность должен попасть поток частиц — электронов и дырок, пройдя через слой поверхностного заряда. Однако для германия как на поверхности, подвергшейся ионной бомбардировке, так и на плоскости раскола энергетические зоны сильно изогнуты вверх (§ 16; левая часть рис. 6). Это тормозит продвижение потока электронов к поверхности, а следовательно, и поверхностную рекомбинацию. Последующий впуск кислорода вызывает уменьшение изгиба поверхностной зоны и ускоряет поверхностную рекомбинацию. Следует, однако, иметь в виду, что при адсорбции кислорода изменяется не только изгиб энергетической зоны, но также и спектр поверхностных уровней.

§ 20. Результаты последующих экспериментов

Ниже будут кратко рассмотрены экспериментальные исследования, которые не могли быть затронуты в предыдущих параграфах. Сначала упоминаются опыты, касающиеся электронной эмиссии чистых полупроводниковых поверхностей. Такая эмиссия может быть вызвана нагревом до высокой температуры, поглощением световых квантов, а также нейтрализацией ионов благородных газов. Холодная эмиссия рассматривается вместе с электростатической эмиссией и холодным испарением (§ 12). В заключение будет сказано о наблюдениях парамагнитного резонанса.

Аллен [43] получил из измерений термоэлектронной эмиссии кремния следующее выражение для работы выхода в области температур 1320—1680° К: $W = (4{,}30 \pm 3{,}75) \cdot 10^{-4}\ T/°K \cdot эв$. При этом никакой заметной разницы между значениями работы выхода для плоскостей (100) и (110)

установить нельзя было. Поверхности очищались нагревом в вакууме и, по-видимому, содержали примесь бора (§ 11).

Айзингер исследовал зависимость тока фотоэмиссии от квантовой энергии, падающей на кремниевые поверхности, очищенные нагревом в вакууме [34]. Ханеман произвел такие же исследования с другими полупроводниками, причем получал чистые поверхности разламыванием или раскалыванием кристаллов в вакууме [50]. Он изучил также распределение энергии фотоэлектронов и нашел работу выхода для InSb, GaSb, Bi_2T_3, Ge.

При нейтрализации ионов благородных газов на германиевых и кремниевых поверхностях наблюдалась также эмиссия медленных электронов [34, 107]. Оказалось, что распределение скоростей испускаемых электронов зависит от состояния поверхности. Окончательного объяснения это явление еще не получило [122].

В большинстве случаев при экспериментальном исследовании полупроводниковых поверхностей затрагивается лишь лежащий ниже слой пространственного заряда, а вовсе не поверхностные уровни или поверхностные атомы. Возможно, что задачу их исследования удастся успешно разрешить, пользуясь парамагнитным электронным резонансом. Однако ввиду того, что чувствительность обнаружения этим методом составляет 10^{12}—10^{23} парамагнитных центров, использование его может оказаться довольно затруднительным. Может случиться, что нельзя будет отказаться от прессованных образцов и трудно будет уместить в полости резонатора исследуемый полупроводник с достаточно большой поверхностью. Пока нет никаких сведений о том, производились ли такие исследования на чистых полупроводниковых поверхностях. Фехер наблюдал резонансную линию для кремниевых образцов, поверхность которых подвергалась пескоструйной очистке или шлифовке [108]. Стоило, однако, травлением снять поверхностный слой толщиной 10^{-4} *см*, как резонанс исчезал. Соответствующие резонансные линии наблюдались для германиевых и кремниевых кристаллов, истолченных в порошок [109]. Это явление пока еще не получило надежного объяснения. Возможно, что оно вызывается подвижными дырками. Правильность такого предположения для германия находит подтверждение в наблюдениях, показывающих, что при механическом нарушении решетки у него возникает *p*-проводимость [110]. Широкие перспективы для решения проблемы чистых полупроводниковых поверхностей и их взаимодействия с посторонними веществами, по-видимому, открываются с использованием ядерного резонанса. За предел возможности этого метода при комнатной температуре принимается 10^{19} ядер [109].

V. ОБСУЖДЕНИЕ

§ 21. Чистота поверхностей

Чистые поверхности без единого примесного атома так же недостижимы, как и кристаллы, не содержащие в своем объеме ни единого примесного атома (§ 2). Даже вновь созданная поверхность немедленно начнет покрываться примесными атомами. Основных источников загрязнения поверхностей два: остаточные газы в вакуумном приборе и посторонние примеси в объеме кристалла.

Многочисленные опыты над полупроводниковыми поверхностями проводились в вакууме от 10^{-9} до 10^{-10} *тор*. Для образования на исследуемой поверхности монослоя примесных молекул, при вероятности прилипания 10^{-2} (см. рис. 40), требуется от 40 до 400 часов. Этот срок может еще удлиниться благодаря тому, что парциальное давление активных газов, вообще говоря, значительно меньше общего давления. Наблюдения

показали, в соответствии с теоретической оценкой, что в хорошем вакууме очищенные поверхности сохраняют свои свойства дольше.

Другим источником примесей может служить объем кристалла. Так, при раскалывании кристалла из него освобождаются растворенные в нем газы, а при отжиге содержащиеся в нем примеси попадают через диффузию из объема на его поверхность. В качестве примера можно привести зависимость работы выхода из кремниевых кристаллов от характера обработки поверхностей после их очистки. Эта зависимость исчезает у кристаллов, для которых производилась зонная очистка, и, следовательно, они не содержат кислорода [100]. Возможны случаи, когда вещество, которое при более высокой температуре растворяется в данном кристалле до насыщения, выпадает из него под действием отжига при умеренной температуре. Такие осадки наблюдаются на дислокациях, но возможны и на поверхностях. Необходимо также иметь в виду, что под действием нагрева может происходить испарение примеси с поверхности, а в полупроводниках, являющихся химическим соединением, в самом верхнем слое атомов может иметь место нарушение стехиометрического состава. В результате поверхностная электропроводность будет иметь иное значение, чем объемная.

На сильно обогащенных примесями p — n-переходах, на которых изучалось влияние концентрации примесей на работу выхода, особенно заметно сказывается вредное влияние испарения акцепторов и доноров (§ 18) [102]. Для того чтобы исключить такие потери дефектов с поверхности кристалла, во время отжига его подвергали непрерывной ионной бомбардировке. Благодаря этому удаление частиц с поверхности кристалла шло быстрее, чем процесс диффузии частиц из объема на поверхность. В некоторых случаях для ослабления влияния диффузии примесей старались брать более чистые кристаллы, подвергавшиеся многократной ионной бомбардировке и отжигу. Такие кристаллы позволяли также проверить воспроизводимость наблюдений.

В связи с вопросом о примесях следует еще раз упомянуть о попадании в кристалл примеси бора из твердого стекла вакуумного прибора (§ 11). Во время термической обработки поверхности кристалла на нее могут попадать примесные атомы из электродов и кристаллодержателя. Если избегать высоких температур и получать чистые поверхности холодным испарением или раскалыванием кристалла в вакууме (§ 12 и 13), то можно будет исключить диффузию дефектов решетки и разложение химических соединений.

Если при очистке поверхности кристалла ионной бомбардировкой ионы попадают и на электроды, кристаллодержатель и стенки вакуумного прибора, то вызванное ими распыление может привести к образованию новых примесей. Нельзя с уверенностью сказать, что во всех случаях очистки поверхности кристаллов ионной бомбардировкой удавалось исключить проникновение этого рода примесей.

Описываемые в данной работе отдельные опыты отличались различной чувствительностью к присутствию примесных атомов на поверхности кристалла. Так, для предела обнаружения примесных атомов методом дифракции медленных электронов было принято покрытие (в долях монослоя), равное $5 \cdot 10^{-2}$ [65]. Холодная эмиссия становится доступной наблюдению лишь при покрытиях, превышающих 10^{-2} [42]. Полное покрытие германиевых и кремниевых поверхностей атомами кислорода вызывает изменение работы выхода всего лишь примерно на 5% [100, 101]. Между тем при плотности 10^{12}—10^{13} *носит. зар/см*^{2} поверхностная электропроводность становится почти металлической. Такая плотность зарядов соответствует покрытию поверхностными донорами или акцепторами

от 10^{-3} до 10^{-2}. Таким образом, в тех случаях, когда примесные атомы влияют на плотность носителей зарядов, поверхностная электропроводность, аналогично объемной, будет особенно чувствительна к присутствию их. Однако в то время, как в объеме чистого кристалла существует хорошо известная и поддающаяся вычислению собственная проводимость, чистая поверхность не обладает собственной проводимостью. На ней можно лишь ожидать более высокой проводимости, обусловленной таммовскими уровнями, которую очень трудно заранее вычислить (§ 5).

Задать степень неизбежного загрязнения поверхности в большинстве случаев нельзя, но проверить, достаточно ли она чиста для данного эксперимента, вполне возможно. Для этой цели необходимо учесть состав остаточного газа, воспроизводимость результатов и зависимость их от воздействия кислорода, а также результаты, полученные для кристаллов с различной концентрацией примесей. Для германия измерения поверхностной электропроводности производились в различных лабораториях на поверхностях, очищенных различными способами (ионной бомбардировкой и раскалыванием кристаллов в вакууме), а также для n-проводящих и p-проводящих кристаллов (§ 16).

Присутствие примесных атомов или локализованных нарушений решетки, вроде вакансий, не должно было бы влиять на свойства чистых полупроводниковых поверхностей. Однако, ввиду того, что к присутствию примесных атомов электропроводность чувствительнее других известных методов исследования структуры поверхности, здесь остается много нерешенных вопросов. И для дальнейших исследований чистых полупроводниковых поверхностей вопросы их структуры будут иметь такое же важное значение, как и проблема их чистоты.

§ 22. Поверхностные уровни и поверхностные зоны

В настоящем параграфе делается попытка найти схему энергетических уровней на чистых поверхностях, исходя из приведенных выше результатов измерений. Это возможно сделать только для германия, так как для других полупроводников слишком мало измерений.

Измерения поверхностной электропроводности, эффекта Холла и эффекта поля показали, что как у n-проводящего, так и p-проводящего кристалла чистая поверхность обладает p-проводимостью. Плотность дырок на ней составляет около 10^{12} *см*$^{-2}$ (§ 16). Такая плотность заряда соответствует пределу применимости простой теории пространственного заряда и зонной модели, приведенному в § 8. Кроме того, наблюдения дифракции медленных электронов обнаружили измененную структуру решетки атомов чистой поверхности или, во всяком случае, ее самого верхнего слоя (§ 15). Так как эта проблема теоретически еще далеко не достаточно разработана, здесь высказываются соображения, вытекающие из применения теории пространственного заряда и зонной модели. Что же касается численных значений, то может идти речь лишь об оценке порядка величины, поскольку и результаты измерений электропроводности, эффекта Холла и эффекта поля получаются с точностью до второго и третьего порядков. Если бы можно было на одной и той же поверхности провести одновременно измерения всеми тремя методами, то определения численных значений много бы от этого выиграли.

При плотности заряда 10^{12} *эл/см*^{2} уровень Ферми на поверхности уже лежит ниже своего положения при собственной проводимости E (рис. 7, 8 и 6, в левой части) почти на $12\,kT$, или 0,3 *эв* (при $T = 300°$ K). А если заставить уровень Ферми спуститься в валентную зону, то наступит

вырождение дырочного газа. Так как при комнатной температуре ширина запрещенной зоны ($E_C - E_V$) составляет 0,67 *эв*, чистая германиевая поверхность представляет собой граничный случай между вырожденным и невырожденным (ср. рис. 10).

Теоретически на чистых поверхностях следует ожидать плотности 10^{15} поверхностных уровней на 1 *см*^{2} (§ 5). Однако вопрос о структуре самого верхнего слоя атомов, допускающего насыщение больше половины всех свободных валентных уровней, еще пока не рассматривался (ср. рис. 30 для плоскости (100)). Если считать, что плотность поверхностных акцепторов равна приведенной выше поверхностной плотности дырок, то она окажется меньше ожидаемого значения 10^{15} *см*$^{-2}$ на 2—3 порядка. В этом расхождении некоторые авторы видят аргумент против чистоты поверхности. Однако, пользуясь зонной моделью, ему можно дать очень простое объяснение (левая часть рис. 6): по мере заполнения поверхностных уровней электронами возрастает поверхностная плотность заряда и вместе с ней изгиб энергетической зоны. Но при этом все больше поверхностных уровней подымается выше уровня Ферми, а вероятность их заполнения падает (см. рис. 1). Таким образом, здесь существует своего рода обратная связь между изгибом зоны и вероятностью заполнения уровней, ограничивающая нарастание плотности поверхностного заряда. И возможно, что по всей ширине запрещенной зоны имеются уровни поверхностных акцепторов, которые не заполняются потому, что они лежат выше уровня Ферми. С помощью электрических измерений (например, поверхностной проводимости и работы выхода) эти нейтральные уровни обнаружить нельзя. Из измерений электропроводности и эффекта Холла известно только, что на чистых германиевых поверхностях электронами заполнено лишь 10^{12} поверхностных акцепторов на 1 *см*^{2}. Эти уровни, согласно вычислениям, лежат у края валентной зоны или даже, возможно, ниже его. Что же касается плотности и положения незаполненных уровней, то делать какие-нибудь высказывания о них преждевременно.

Некоторые новые выводы относительно поверхностных уровней можно сделать из величины подвижности, обусловленной эффектом поля (§ 9). В приводимых ниже формулах приставка «*d*» означает сравнительно малое изменение рассматриваемой большой величины. Ввиду большой поверхностной плотности уровней их энергетический спектр рассматривается как сплошной, а плотность уровней в диапазоне некоторых значений kT, в окрестности уровня Ферми, считается практически постоянной (левая сторона рис. 6). В формулах введены следующие обозначения: ε — диэлектрическая постоянная, h — постоянная Планка, m^* — эффективная масса дырок для плотности уровней в валентной зоне, S_E — плотность состояний, соответствующая поверхностным уровням и измеряемая в *см*$^{-2}$ *эв*$^{-1}$, dS — изменение поверхностной плотности незаполненных уровней, измеряемой в *см*$^{-2}$ и определяемой соотношением (22,4), $e\psi_{SB}$ — изгиб зоны (см. рис. 6), ΔP — поверхностная плотность дополнительных дырок в слое пространственного заряда (см. (8,1)), μ_{FE} — подвижность, обусловленная эффектом поля (см. (9,1)), μ_{pS} — подвижность дырок в слое пространственного заряда (эффект Холла). Ввиду рассеяния с поверхности подвижность μ_{pS} меньше объемной подвижности μ_{pB} (см. § 8 и рис. 14).

Из-за большой плотности заряда в приводимых ниже уравнениях можно пренебречь приращением поверхностной проводимости и поверхностной плотности заряда за счет электронов слоя пространственного заряда, а также действием объемных дефектов решетки (см. рис. 10 и левую сторону рис. 6). Здесь предполагается также, что никакого заметного

переноса зарядов в зоне поверхностных уровней нет (см. § 5). При этих условиях (8,2) дает для поверхностной электропроводности соотношение

$$\Delta\sigma = e\mu_{pS}\,\Delta P. \tag{22,1}$$

Согласно (9,5) наведенный заряд распределяется между слоем пространственного заряда и поверхностными уровнями следующим образом:

$$dQ_{in} = e\,(d\,(\Delta P)) + dS. \tag{22,2}$$

Принимая во внимание (9,1), для подвижности, обусловленной эффектом поля, получаем из (22,1) и (22,2)

$$\left|\frac{\mu_{FE}}{\mu_{pS}}\right| = \frac{1}{1 + dS/d\Delta P}\,. \tag{22,3}$$

Входящее сюда изменение заполнения поверхностных уровней выразится как

$$dS = S_E\,ed\psi_{SB}. \tag{22,4}$$

Соотношение между плотностью дырок $d(\Delta P)$ и изгибом зоны $ed\psi_{SB}$ задается статистикой. Здесь возможны два случая и два различных подхода к их рассмотрению: невырожденный случай (когда применима статистика Больцмана) и случай сильного вырождения (когда нужно пользоваться статистикой Ферми, не зависящей от температуры) (ср. рис. 10). В первом случае из (22,3) и (22,4) получается [30]

$$\left|\frac{\mu_{FE}}{\mu_{pS}}\right| = \frac{1}{1 + S_E \cdot 2kT/\Delta P}\,, \tag{22,5}$$

а для сильно вырожденного случая, в предположении, что энергетические поверхности имеют сферическую форму, (22,3) и (22,4) дают соотношение [23]

$$\left|\frac{\mu_{FE}}{\mu_{pS}}\right| = \frac{1}{1 + S_E/(A\Delta P)^{1/5}}\,, \tag{22,6}$$

откуда

$$A = 10^3\left(\frac{\pi}{3}\,\varepsilon\varepsilon_0\right)^2 \frac{m^{*3}}{\hbar^6 e^4}\,. \tag{22,7}$$

Измерения дали следующие значения входящих сюда величин (см. рис. 35, 38 и 39): $\mu_{FE} \cong 100$ *см²/сек*, $\mu_{pS} = 600$ *см²/сек* и $\Delta P \cong 10^{12}$ *см*$^{-2}$ (§ 16). Если взять $\varepsilon = 16$ и $m^* = 0{,}37\ m_0$, то для плотности состояний у уровня Ферми получаются следующие значения: из (22,5) $S_E = 10^{14}$ *см*$^{-2}$ *эв*$^{-1}$ и из (22,6) $S_E = 2\cdot 10^{14}$ *см*$^{-2}$ *эв*$^{-1}$.

При такой большой плотности состояний S_E эффект поля очень мало влияет на изгиб зоны. Это можно пояснить на численном примере. При плотности состояний $S_E = 2\cdot 10^{14}$ *см*$^{-2}$ *эв*$^{-1}$ максимальное изменение изгиба зоны, вызванное наведенным зарядом $Q_{in} = 2\cdot 10^{11}$ *эл/см²*, будет равно $Q_{in}/eS_E = 10^{-3}$ *эв* (ср. рис. 14 и 12 для $S_E = 2\cdot 10^{11}$ *см*$^{-2}$ *эв*$^{-1}$). Это означает, что в более широкой области энергий получить спектр поверхностных уровней, пользуясь эффектом Холла, будет нельзя. До сих пор при исследованиях чистых поверхностей задавался определенный уже существующий изгиб и для него производилось измерение подвижности, обусловленной эффектом поля, при воздействии переменным напряжением. Однако значение плотности состояний S_E, полученное из этих измерений, годится лишь для области энергетического спектра поверхностных уровней, расположенной у самого уровня Ферми, т. е. у края валентной зоны. Экстраполировать эти значения на другие области так же недопустимо, как и для измеренных значений проводимости и эффекта Холла (см. стр. 380).

Часто используемое предположение об акцепторном характере всех поверхностных уровней чистых германиевых поверхностей позволяет связать между собой плотность состояний S_E и поверхностную плотность дырок ΔP. При этих условиях число электронов, связываемых акцепторами, будет равно числу дырок в слое пространственного заряда. От дальнейших вычислений приходится отказаться ввиду ненадежности численных значений величин.

Предположение об акцепторном характере всех поверхностных уровней может оказаться слишком упрощенным. Возможно, что существуют еще дополнительные уровни характера перезарядки от нейтральных к положительным (т. е. характера доноров) (ср. стр. 375). Если при этом нарушения решетки в значительной степени скомпенсированы, то измерения эффекта поля могут дать очень большое значение плотности состояний, которая не вызовет соответствующего изменения поверхностной проводимости. Для чистых германиевых поверхностей такая возможность до сих пор не принималась во внимание, однако в связи с новыми результатами, полученными для плоскостей раскола кремния (см. § 16, 18 и рис. 44, *в*), ее не следует упускать из вида.

Следует также помнить о том, что при достаточной плотности поверхностных уровней образуются поверхностные зоны (§ 5), а перенос зарядов через поверхностную проводимость может происходить не только в слое пространственного заряда, но и в поверхностной зоне. Что же касается подвижности носителей зарядов в такой двумерной зоне, то о ней пока ничего неизвестно. Такого рода перенос зарядов не был еще обнаружен экспериментально. В объеме кристалла аналогичное явление получило название примесной проводимости. Здесь происходит непосредственный переход носителей от одного примесного центра к другому без участия валентной зоны или зоны проводимости. Наблюдаемые аномалии температурного хода кривых эффекта Холла и проводимости в области низких температур позволяют обнаружить существование примесной проводимости [71]. Аналогичные явления наблюдаются также и на германиевых поверхностях [113]. Однако, ввиду того, что очистка этих поверхностей производилась одним лишь нагревом в вакууме, они содержали большую концентрацию примеси бора (§ 11) и примесная проводимость была обязана своим происхождением акцепторам бора, попавшим через диффузию в кристалл.

Хэндлером была предложена схема энергетических уровней на чистых германиевых поверхностях. В ней он принимает не только двумерную зону поверхностных уровней, но также и двумерную валентную зону [79]. Однако его теория еще окончательно не разработана.

Свободные валентные уровни возникают не только на чистых поверхностях, но также на вакансиях и дислокациях [114, 120]. Граница дислокаций, в которых имеются свободные валентные уровни, не только может зарядиться отрицательно, но вдоль нее может образоваться одномерная зона, соответствующая двумерной зоне на поверхности. При таких условиях вдоль границы дислокаций должна появиться проводимость, однако экспериментально она еще до сих пор не обнаружена. В настоящее время дискутируется вопрос о том, что свободные валентные уровни на дислокациях могут обладать не только акцепторным характером (способностью связывать электроны до насыщения), но действовать также и как доноры (отдавать непарный электрон) [120]. Возможно, что второй случай имеет место при низко лежащем уровне Ферми, но он пока не наблюдался на опыте. Приведенные рассуждения справедливы и для чистых поверхностей. При рассмотрении акцепторных и донорных зон, образуемых на поверхности, следует принять во внимание изменение валентного состоя-

ния поверхностных атомов, иначе говоря, изменение структуры самых верхних атомных слоев (см. рис. 29—31).

Здесь следует еще раз напомнить о том, что при механическом повреждении решетки германиевой поверхности шлифовкой или пескоструйной очисткой она приобретает p-проводимость [110].

Между поведением границ зерен германия с углами от 10 до 30° [115] и чистых германиевых поверхностей существует большое сходство. Вдоль границ зерен наблюдается поверхностная проводимость, равная от $9 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ (ср. § 16). В области температур от 2 до 300° К величина проводимости не зависит от температуры и остается p-проводимостью при самых различных концентрациях примеси. Последнее обстоятельство говорит о том, что здесь речь идет об акцепторном действии свободных валентных уровней, а не об осаждении примесей на границах зерен.

При изучении влияния адсорбции кислорода на чистых германиевых поверхностях необходимо принять во внимание, что, согласно наблюдениям дифракции электронов, изменения структуры самых верхних атомных слоев снова ликвидируются под действием кислорода (§ 15). Это обстоятельство сильно затрудняет интерпретацию данных о влиянии кислорода на электропроводность и эффект поля. Отсутствуют также экспериментальные данные, которые позволили бы установить зависимость поверхностной электропроводности и подвижности, обусловленной эффектом поля, от численных значений покрытия поверхности кислородом.

При комнатной температуре плотность дырок под действием кислорода малого давления вначале возрастает (см. рис. 34). С началом процесса адсорбции кислород связывает электроны также и из валентной зоны. Акцепторы, возникшие в процессе адсорбции кислорода, должны лежать низко, именно на уровне валентной зоны. Спустя некоторое время наступает реакция, которая может не только уменьшить p-проводимость поверхности, но даже вызвать переход к n-проводимости (см. рис. 39). Возможно, что причиной уменьшения p-проводимости является насыщение свободных валентностей под действием кислорода, которое приводит к исчезновению поверхностных акцепторов. В действительности происходящие здесь процессы, вероятно, гораздо сложнее [118]. Здесь следует привести еще один экспериментальный результат: установлено, что в объеме кристалла кислород вызывает образование доноров. Очевидно, что для этого кристалл должен предварительно подвергнуться соответствующей термической обработке [116, 117]. Возможно, что при достаточной продолжительности реакции между германием и кислородом такие же доноры образуются и в самых верхних атомных слоях. Так, например, при сравнительно высоком давлении кислорода, порядка 13 *тор*, переход от p-проводимости к n-проводимости произошел лишь через 100 минут после начала процесса адсорбции (см. рис. 39).

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что замечания, сделанные в данном параграфе в порядке дискуссии, не могут служить основанием для создания модели чистой германиевой поверхности. Существующих теоретических и экспериментальных данных для этой цели еще недостаточно. В настоящей работе автор хотел лишь просмотреть существующие материалы по излагаемому предмету и указать на многие нерешенные вопросы. Даже для германия, который изучен лучше других полупроводников, нельзя дать полного энергетического спектра поверхностных уровней. Поверхностные заряды и изгиб поверхностных зон ограничивают пользование электрическими методами измерений. Возможно, что дальнейших успехов удастся добиться с помощью магнитных методов (например, используя парамагнитный резонанс или орто-парапреобразование водорода) [65].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bardeen, в сб. Halbleiter und Phosphore, Hrsg. von M. Schön und H. Welker, Vieweg, Braunschweig, 1958, стр. 81.
2. A. Many, J. Phys. Chem. Solids 8, 87 (1959).
3. H. U. Harten und W. Schultz, в сб. Halbleiterprobleme, Bd. 3, Hrsg. von W. Schottky, Vieweg, Braunschweig, 1956, стр. 76.
4. W. Schockley, Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, New York, 1950.
5. E. Spenke, Elektronische Halbleiter, Springer, 1956.
6. I. Tamm, Phys. Zs. Sowjetunion **1**, 733 (1932).
7. W. Schockley, Phys. Rev. **56**, 317 (1939).
8. H. Statz, Zs. Naturforsch. **5a**, 534 (1950).
9. J. Koutecký and M. Tomašek, Phys. Rev. **120**, 1212 (1960).
10. I. M. Liftschitz und S. I. Pekar, Fortschr. Phys. **4**, 81 (1956).
11. J. Koutecký, J. Phys. Chem. Solids **14**, 233 (1960).
12. T. B. Grimley, J. Phys. Chem. Solids **14**, 227 (1960).
13. J. Koutecký, Trans. Farad. Soc. **54**, 1038 (1958).
14. J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc. 28, 333 (1932).
15. D. J. M. Bevan and J. S. Anderson, Disc. Farad. Soc. **8**, 238 (1950).
16. G. Heiland, Zs. Phys. **138**, 459 (1954).
17. G. Heiland, Zs. Phys. **148**, 15 (1957).
18. W. Schottky, Zs. Phys. **113**, 367 (1939).
19. J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
20. R. H. Kingston and S. F. Neustadter, J. Appl. Phys. **26**, 718 (1955).
21. D. R. Frankl, J. Appl. Phys. **31**, 1752 (1960).
22. E. Groschwitz, E. Hofmeister und R. Ebhardt, Z. angew, Phys. **12**, 544 (1960).
23. G. Heiland, Zs. Phys. **148**, 28 (1957).
24. J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **97**, 641 (1955).
25. R. F. Greene, D R. Frankl and J. Zemel, Phys. Rev. **118**, 967 (1960).
26. R. L. Petritz, Phys. Rev. **110**, 1254 (1958).
27. R. Missman and P. Handler, J. Phys. Chem. Solids 8, 109 (1959).
28. A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover and E. Harnik, в сб. Proc. Intern. Conference on Semiconductor Physics, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1961, стр. 498.
29. C. Herring and M. H. Nichols, Revs. Mod. Phys. **21**, 254 (1949).
30. G. Heiland, J. Phys. Chem. Solids **6**, 155 (1958).
31. G. Heiland and P. Handler, J. Appl. Phys. **30**, 446 (1959).
32. J. A. Becker, в сб. Solids State Physics, vol. 7, ed. by F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York, 1958, стр. 379.
33. G. Heiland, Disc. Farad. Soc. 28, 168 (1959).
34. F. G. Allen, J. Eisinger, H. D. Hagstrum and J. T. Law, J. Appl. Phys. **30**, 1563 (1959).
35. J. T. Law, J. Phys. Chem. Solids **14**, 9 (1960).
36. J. A. Dillon, Jr., and R. M. Oman, S., см. [28], стр. 533.
37. S. Brunnauer, P. H. Emmet and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
38. J. R. Ligenza, J. Phys. Chem. **64**, 1017 (1960).
39. R. M. Dell, J. Phys. Chem. **61**, 1584 (1957).
40. F. G. Allen, T. M. Buck and J. T. Law, J. Appl. Phys. 31, 979 (1960).
41. E. C. Cooper and E. W. Müller, Rev. Sci. Instr. 29, 309 (1958).
42. F. G. Allen, J. Phys. Chem. Solids **19**, 87 (1961).
43. F. G. Allen, J. Phys. Chem. Solids 8, 119 (1959).
44. E. W. Müller, Zs. Phys. **131**, 136 (1951).
45. M. Drechsler und P. Wolf, Verhandlungen der Vierten Internationalen Kongresses für Elektronenmikroskopie, Bd. 1, Springer, стр. 835.
46. D. R. Palmer, S. R. Morrison and C. E. Dauenbaugh, J. Phys. Chem. Solids **14**, 27 (1960).
47. G. W. Gobeli and F. G. Allen, J. Phys. Chem. Solids **14**, 23 (1960).
48. R. J. Stokes, частное сообщение.
49. D. Haneman, Phys. Rev. **119**, 563 (1960).
50. D. Haneman, J. Phys. Chem. Solids **11**, 205 (1959).
51. R. E. Simon, частное сообщение.
52. G. A. Barnes and P. C. Banbury, J. Phys. Chem. Solids 8, 111 (1959).
53. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George and R. M. Burger, J. Appl. Phys. **26**, 252 (1955).
54. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George and R. M. Burger, J. Appl. Phys. **29**, 1150 (1958).

55. D. Haneman, см. [28], стр. 540; Phys. Rev. **121**, 1093 (1961).
56. N. Laegreid, G. Wehner and B. Meckel, J. Appl. Phys. **30**, 374 (1959).
57. G. K. Wehner, J. Appl. Phys. 29, 217 (1958).
58. J. A. Dillon and R. M. Oman, J. Appl. Phys. **31**, 26 (1960).
59. S. P. Wolsky, Phys. Rev. **108**, 1131 (1957).
60. G. S. Anderson and G. K. Wehner, J. Appl. Phys. **31**, 2305 (1960).
61. W. Hart und H. Rather, Zs. Phys. **161**, 238 (1961).
62. D. Alpert, в сб. Handb. d. Phys., Bd. 12, Hrsg., von S. Flügge, Springer, 1958, стр. 609.
63. P. A. Redhead und E. V. Kornelsen, Vakuumtechnik **10**, 31 (1961).
64. G. P. Thomson, в сб. Structure and Properties of Solid Surfaces, R. Gomer und C. S. Smith, ed., University of Chicago Press, 1953, стр. 185.
65. Y. L. Sandler and M. Gasith, J. Phys. Chem. **63**, 1095 (1959).
66. R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, в сб. Semiconductor Surface Physics, R. H. Kingston, ed., University of Pennsylvania Press, Philadelphia, 1957, стр. 3.
67. L. H. Germer and C. D. Hartman, J. Phys. Chem. Solids **14**, 75 (1960).
68. C. A. Coulson, Valence, University Press Oxford, 1958.
69. W. B. Pearson and G. A. Wolff, Disc. Farad. Soc. 28, 142 (1959).
70. D. Haneman, J. Phys. Chem. Solids **14**, 162 (1960).
71. E. M. Conwell, Phys. Rev. **103**, 51 (1956).
72. P. H. Handler, J. Phys. Chem. Solids **14**, 1 (1960).
73. H. E. Farnsworth and J. Marsh, Bull. Amer. Phys. Soc. **5**, 349 (1960).
74. H. C. Gatos, J. Phys. Chem. Solids **14**, 169 (1960).
75. D. Coster, K. S. Knol und J. A. Prins, Zs. Phys. **63**, 345 (1930).
76. E. P. Warekois and P. H. Metzger, J. Appl. Phys. **30**, 960 (1959).
77. D. B. Holt, J. Appl. Phys. **31**, 2233 (1960).
78. C. E. Young, J. Appl. Phys. 32, 329 (1961).
79. P. Handler and W. M. Portnoy, Phys. Rev. **116**, 516 (1960).
80. R. Forman, Phys. Rev. **117**, 698 (1960).
81. D. R. Palmer, S. R. Morrison and C. E. Dauenbaugh, Частное сообщение.
82. D. R. Palmer, S. R. Morrison and C. E. Dauenbaugh, Phys. Rev. Letts. **6**, 170 (1961).
83. M. Green, Progr. Semicond. **4**, 35 (1960); J. Phys. Chem. Solids **14**, 77 (1960).
84. M. Green, A. Kafalas and P. H. Robinson, в сб. Semiconductor Surface Physics, 1957, стр. 249; см. [66].
85. R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).
86. S. P. Wolsky and E. J. Zdanuk, J. Phys. Chem. Solids **14**, 124 (1960).
87. S. P. Wolsky, J. Phys. Chem. Solids 8, 114 (1959).
88. J. Eisinger and J. T. Law, J. Chem. Phys. **30**, 410 (1959).
89. M. Green and K. H. Maxwell, J. Phys. Chem. Solids **14**, 168 (1960) (см. JD3).
90. D. Haneman, Phys. Rev. **119**, 567 (1960).
91. D. Brennan, D. O. Hayward and B. M. W. Trapnell, J. Phys. Chem. Solids **14**, 117 (1960).
92. M. Green and K. H. Maxwell, J. Phys. Chem. Solids **13**, 145 (1960).
93. L. Brewe, Chem. Rev. **52**, 1 (1953).
94. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage, Silicium, 1959, часть B, стр. 263 и 270.
95. A. J. Rosenberg, P. H. Robinson and H. C. Gatos, J. Appl. Phys. 29, 771 (1958).
96. S. P. Wolsky, J. Appl. Phys. 29, 1132 (1958).
97. C. Haas, J. Phys. Chem. Solids **15**, 108 (1960).
98. A. Eberhagen, Fortschr. Phys. 8, 245 (1960).
99. F. G. Allen and A. B. Fowler, J. Phys. Chem. Solids **3**, 107 (1957).
100. J. A. Dillon and H. E. Farnsworth, J. Appl. Phys. 29, 1195 (1958).
101. J. A. Dillon and H. E. Farnsworth, J. Appl. Phys. 28, 174 (1957).
102. A. B. Fowler, J. Appl. Phys. **30**, 556 (1959).
103. H. Statz, G. A. de Mars, L. Davis, Jr., and A. Adams, Jr., в сб. Semiconductor Surface Physics, 1957, стр. 139; см. [66].
104. P. Handler, в сб. Semiconductor Surface Physics, 1957, стр. 23; см. [66].
105. J. T. Law and C. G. B. Garret, J. Appl. Phys. **27**, 656 (1956).
106. H. H. Madden and H. E. Farnsworth, Phys. Rev. **112**, 793 (1958).
107. H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **119**, 940 (1960).
108. G. Feher, Phys. Rev. **114**, 1219 (1959).
109. G. K. Walters, J. Phys. Chem. Solids **14**, 43 (1960).
110. E. N. Clarke and R. L. Hopkins, Phys. Rev. **91**, 1566 (1953).
111. G. Ehrlich, J. Appl. Phys. 32, 4 (1961).

112. P. A. Redhead, Sixth National Symposium on Vacuum Technology (Philadelphia, 1959).
113. A. Kobayashi, Z. Oda, S. Kawaji, H. Arata and K. Sugiyame, J. Phys. Chem. Solids **14**, 37 (1960).
114. P. Haasen und A. Seeger, в сб. Halbleiterprobleme, Hrsg. von W. Schottky, Vieweg, Braunschweig, 1958, стр. 68.
115. B. Reed, O. A. Weinreich and H. F. Matare, Phys. Rev. **113**, 454 (1959).
116. J. Bloem, C. Haas and P. Penning, J. Phys. Chem. Solids **12**, 22 (1959).
117. C. S. Fuller, W. Kaiser and C. D. Thurmond, J. Phys. Chem. Solids **16**, 161 (1960).
118. M. J. Bennet and F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc. A259, 28 (1960).
119. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier and J. A. Dillon, Jr., J. Phys. Chem. Solids 8, 116 (1959).
120. W. T. Read, Jr., and G. L. Pearson, Conference on Defects in Crystalline Solids (Phys. Soc. London), 1955, стр. 143.
121. H. Raether, Handb. d. Phys., Bd. 32, Hrsg. von S. Flügge, Springer, 1957, стр. 493—501.
122. H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **122**, 83 (1961).