

621.315.592

КВАЗИАМОРФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ**О. А. Голикова**

(Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР, Ленинград)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	581
2. Характерные свойства аморфных полупроводников	582
2.1. Электрические свойства. 2.2. Тепловые свойства. 2.3. Оптические свойства.	
3. Свойства квазиаморфных полупроводников	587
3.1. Электрические свойства и механизм проводимости. 3.2. Плотность электронных состояний. 3.3. Легирование и модифицирование. 3.4. Фотопроводимость. 3.5. Теплопроводность. 3.6. Хвосты оптического поглощения. 3.7. ИК спектры поглощения.	
4. Моделирование структуры аморфных полупроводников	598
5. Заключение	599
Список литературы	601

1. Введение. Вопросам моделирования структуры аморфных полупроводников и установления для них взаимосвязей в ряду: структура — электронные и колебательные состояния — свойства, — уделяется в настоящее время большое внимание, что обусловлено все возрастающим интересом к физике и технике этих материалов.

В тесной связи с исследованиями аморфных полупроводников находятся исследования кристаллов с искусственно созданной неупорядоченностью структуры: сильно легированных, подвергнутых различным радиационным воздействиям, фаз нестехиометрического состава и твердых растворов, мелкодисперсных (поли- и микрокристаллических) фаз [1—5].

Наряду с этим известен особый класс веществ, сочетающих физико-химические свойства тугоплавких кристаллов с характерными электрическими, оптическими и тепловыми свойствами аморфных полупроводников. К этому классу относятся модификации бора и высокобористые соединения (содержание бора свыше 90 ат.%) [6—9]. Специфика свойств этих квазиаморфных, высокобористых полупроводников обусловлена их сложной кристаллической структурой, и они могут рассматриваться как естественные структурные модели аморфного полупроводника.

Кристаллические решетки указанных веществ строятся на основе икосаэдров B_{12} (рис. 1), обуславливающих прочные ковалентные связи при наличии у атома бора только трех валентных электронов [10]. Однако икосаэдр имеет ось вращения пятого порядка, что делает невозможным построение решетки из правильных икосаэдров: они несколько деформированы и связаны между собой отдельными атомами или неикосаэдрическими группами атомов бора, металла или металлоида. В наиболее сложных решетках структурными единицами являются конгломераты из икосаэдров (рис. 1). На рис. 2 в качестве примера представлена структура одного из высокобористых соединений.

Итак, для рассматриваемых веществ характерны сложность и разнообразие кристаллического строения: число атомов в элементарной ячейке N в их ряду изменяется от 12 до 1600. Одновременно с ростом N усложняется внутреннее строение ячейки: появляются группы атомов

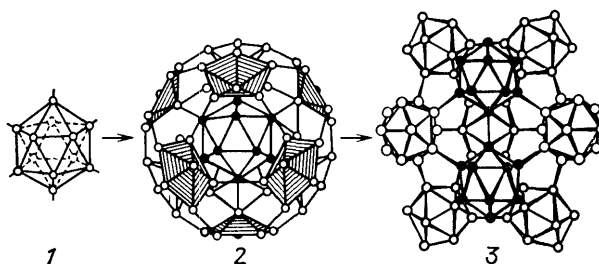


Рис. 1. Структурные единицы. 1 — икосаэдр B_{12} , 2 — $B_{12}(B_6)_{12}$, 3 — $B_{12}(B_{12})_{12}$ [10]

бора с различными координационными числами, имеется набор расстояний между соседними атомами бора и т. д. Следует также отметить «рыхлость» структуры, т. е. большое число кристаллографических пустот: для β -ромбоэдрического бора, например, пространственное заполнение лишь 36%.

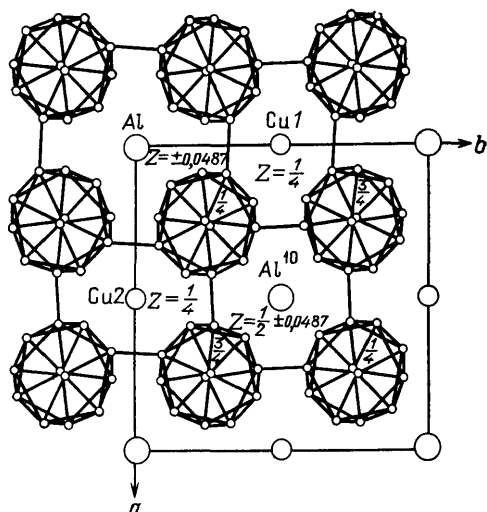


Рис. 2. Кристаллическая структура $Al_{1.00}Cu_{0.79}B_{25}$ (проекция на плоскость, перпендикулярную оси c) [13]

В табл. I представлены кристаллические модификации бора, соединения — их структурные аналоги, а также группы высокобористых соединений, не являющихся такими аналогами. Табл. I составлена на основании результатов [10—20]. В настоящее время изучены полупроводниковые свойства далеко не всех приведенных в этой таблице веществ. Однако характерные полупроводниковые свойства кристаллов, принадлежащих к каждому из перечисленных структурных типов, уже известны. Далее будет показано, что при усложнении кристаллической структуры (росте числа N , которое рассматривается как параметр) свойства

кристаллов трансформируются и в пределе самых сложных структур становятся полностью идентичными свойствам аморфных полупроводников. Исходя из этого, будут рассмотрены некоторые вопросы моделирования структуры аморфных полупроводников.

2. Характерные свойства аморфных полупроводников. В данном разделе будут приведены формулы, описывающие основные свойства аморфных полупроводников, даваемые теорией [1—4]. Эти формулы обычно используются при анализе экспериментальных результатов, хотя при этом и возникают определенные трудности. Поскольку далее, при рассмотрении свойств квазиаморфных полупроводников, нас в первую очередь будут интересовать трансформации свойств при изменении сте-

пени разупорядочения структуры, приведенные ниже выражения будут рассматриваться именно с этой точки зрения.

2.1. Электрические свойства. Отсутствие трансляционной симметрии (дальнего порядка) и большое число дефектов (нарушений ближнего порядка) приводит к существованию высокой плотности локализованных состояний в щели подвижности («запрещенной зоне») аморфного полупроводника. Уровень Ферми, ϵ_F , находится в области

Таблица I. Модификации бора и высокобористые соединения

Структурный тип	Материалы-аналоги
α -ромбоэдрический бор, $R\bar{3}m$ ($N=12$)	$B_{13}P_2$, $B_{13}As_2$, карбид бора, B_3Si , B_6O , $B_{12}S_2$, $B_{12}C_2Al$, $B_{40}C_4Al$, $B_{12}C_2Si$
α -тетрагональный бор, $P4_2/nnt$ ($N=50$)	$\beta-AlB_{12}(Al_3C_2B_{48})$, BeB_{12} , NiB_{25} , $B_{50}N_{1-2}$, $B_{50}C_2$, $B_{50}C$, AlB_{154} , $Ti_{1,3-2}B_{50}$, $Ti_{\sim 2}Ni_{\sim 1,5}(B_{12})_4$, $V_{1,5-1,9}B_{50}$, $Ti_{1,27}N_{1,30}B_{48}$, $Ti_{0-2}C_2B_{2-0}B_{48}$, $V_{\sim 1,5}N_{\sim 0,5}B_{1,5}(B_{12})_4$, $V_{0-2}C_2B_{2-0}B_{48}$, $Al_{1,0}Cu_{0,79}B_{25}$, $AlBe_{0,8}B_{24}$
β -ромбоэдрический бор, $R\bar{3}m$ ($N=105$)	SiB_{14} , ZrB_x ($\sim 18 \leq x \leq 40$), $Ga_{1,5}B_{103}$, ScB_{28} , ZnB_{51} , CrB_{41} , MnB_{23} , FeB_{48} , $Cu_{4,5}B_{104}$, $Cu_{4,5}B_{105}$, CuB_{28} , $Cu_2Al_{2,7}B_{104}$
β -тетрагональный бор, $P4_22_12$ ($N=200$)	$\alpha-AlB_{12}$, $Al_{1,1}Be_{0,7}B_{22}$, BeB_8 , LiB_{10}
YB_{86} , $Fm\bar{3}c$ ($N=1600$)	MB_{86} (M — все р. з. э., кроме Eu, La, Ce, Pr, Nd)
Nab_{15} , $I\bar{4}3m$ ($N=50$)	$MgAlB_{14}$, $LiAlB_{14}$

В [16] указывается еще два типа структур: $\gamma-AlB_{12}(P2_12_12_1)$ и AlB_{10} (или AlC_4B_{24}) — гексагональная плотная упаковка икосаэдров B_{12} , орторомбическая структура. В [17] приведены данные о B_6Si (орторомбическая структура; $Pnnm$, $N = 289:43$ атома Si и 246 атомов бора в элементарной ячейке)

этих состояний. При низких температурах электропроводность обусловлена механизмом проводимости с переменной длиной прыжка (прыжковая проводимость вблизи ϵ_F , известная как закон Мотта):

$$\sigma = \sigma'_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]; \quad (1)$$

эта формула выведена при условии независимости плотности состояний ($g(\epsilon_F)$) от энергии на уровне Ферми и при ряде других упрощающих предположений [1].

Согласно [1]

$$T_0 = \frac{B\gamma^3}{kg(\epsilon_F)}, \quad (2)$$

где $B \approx 8,4-24,5$, а γ — константа затухания волновой функции электрона в локализованном состоянии (в простейшем случае $\gamma = 1/a$, a — борровский радиус), которая должна быть известна из других экспериментов, если мы хотим определить $g(\epsilon_F)$.

При анализе данных об электропроводности, описываемых (1), оказывается, что σ'_0 на порядки отличается от даваемых теорией, однако величины T_0 , находимые из экспериментов, позволяют производить оценки $g(\epsilon_F)$ и установить трансформацию ее величины при отжиге аморфной пленки данного материала или при варьировании температуры осаждения пленки. И в том, и в другом случае изменяется степень

разупорядочения структуры и, соответственно, $g(\epsilon_F)$, что отражается на моттовской проводимости. Характерные величины $g(\epsilon_F)$ обычно $10^{18} - 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$.

Как известно, при гидрировании аморфного полупроводника плотность локализованных состояний существенно снижается, что также отражается на моттовской проводимости. В предельных случаях, например при содержании в аморфном кремнии свыше 5 ат.% водорода, $g(\epsilon_F)$ менее $10^{16} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$, и моттовская проводимость столь мала, что наблюдать ее не удастся [1].

При условии реализации моттовской проводимости в сильных электрических полях электропроводность имеет вид [1, 4]

$$\sigma = \sigma_0'' \exp \left[- \left(\frac{E_0}{E} \right)^{1/4} \right] \quad (3)$$

(безактивационное туннелирование), где

$$E_0 = \frac{B\gamma^4}{eg(\epsilon_F)}. \quad (4)$$

Использование (2) и (4) совместно давало бы возможность независимого определения $g(\epsilon_F)$ и γ , однако (3) на опыте обычно не наблюдается: в сильных электрических полях обычно преобладают другие механизмы нелинейности вольтамперных характеристик (ВАХ).

При исследованиях ВАХ ряда негидрированных аморфных полупроводников идентифицирован механизм Френкеля — Пула (термополевая ионизация кулоновского центра). Это было установлено для SiO_2 , бора, кремния [21—23]. В этом случае зависимость плотности тока от напряженности электрического поля имеет вид

$$j \sim \exp \frac{\beta E^{1/2}}{kT}, \quad (5)$$

где $\beta = (e^3 z / \epsilon_0)^{1/2}$ (ze — заряд ионизуемого центра, ϵ_0 — статическая диэлектрическая постоянная).

В противоположность вышесказанному, для гидрированного аморфного кремния (a-Si : H) в работе [24] при исследованиях ВАХ был идентифицирован механизм токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). В этом случае вид ВАХ следующий:

$$I \sim V^{(T_c/T)+1}, \quad (6)$$

где T_c — характеристический параметр энергетической зависимости плотности состояний, если ее задать в виде

$$g(\epsilon) \sim \exp \frac{\epsilon}{kT_c}. \quad (7)$$

Характерной для механизма прыжковой проводимости по локализованным состояниям является малость холловской подвижности [25]:

$$\mu_H \ll 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}, \quad (8)$$

не отвечающая истинной величине подвижности носителей тока. По величине μ_H резко отличается от подвижности из магнетосопротивления, если ее также определять формально, полагая, что экспериментальная величина $\Delta\rho/\rho \sim (\mu_{\Delta\rho/\rho} H)^2 \mu_H$ по величине также резко отличается от дрейфовой подвижности (μ_D).

Характерным свойством является и зависимость электропроводности от частоты электрического поля [1]:

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{3} \omega \pi e^2 k T g^2(\epsilon_F) \gamma^{-5} \left(\ln \frac{\nu_{ph}}{\omega} \right)^4, \quad (9)$$

где ν_{ph} — частота фонона.

Выражение (9) можно записать в виде

$$\sigma \sim \omega^8. \quad (10)$$

Если частота фонона $\nu_{ph} = 10^7 - 10^{13}$ Гц, а ω порядка 10^4 с⁻¹, то s изменяется от 0,4 до 0,8. Отмечается [1], что значения $g(\epsilon_F)$ для аморфных полупроводников, получаемые из экспериментальных данных по (9), существенно завышены.

Рассмотрим термо-э. д. с. S в области осуществления проводимости с переменной длиной прыжка:

$$S \sim \left(\frac{d \ln g(\epsilon)}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_F}. \quad (11)$$

В отношении температурной зависимости S результаты различных теоретических работ расходятся [1]. Следует отметить, что экспериментально очень сложно определить точную зависимость термо-э. д. с. от температуры, поскольку материалы в данной области достаточно высокоомны, а величины S малы (порядка десятков мкВ·К⁻¹).

При повышенных температурах реализуется переход от прыжковой проводимости по локализованным состояниям на уровне Ферми к проводимости по делокализованным состояниям s - или v -зоны аморфного полупроводника, где подвижность носителей тока на порядки выше (единицы — десятки см² В⁻¹ с⁻¹) [1]. В этом случае

$$\sigma \sim \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (12)$$

$$S \sim A + \frac{\Delta E}{kT}, \quad (13)$$

где

$$\Delta E = (\epsilon_{c,v} - \epsilon_F)_{T=0} \quad (14)$$

($\epsilon_{c,v}$ — край s - или v -зоны, $A \approx 1 - 2$).

Поскольку в данном случае S обычно порядка сотен мкВ·К⁻¹, при смене механизма проводимости она возрастает одновременно с экспоненциальным возрастанием σ . Следует отметить, однако, несовпадение ΔE , найденных из эксперимента и из (12), (13), что объясняют экспоненциальным возрастанием μ с ростом T . Причины этого до сих пор являются предметом дискуссий [26].

Характерными электрическими свойствами аморфного полупроводника являются также слабая чувствительность его к легированию, экспоненциальная зависимость дрейфовой подвижности от температуры, длительная релаксация фотопроводимости.

Слабая чувствительность электрических свойств к легированию (понятное исключение составляют гидрированные аморфные полупроводники) обусловлена несколькими причинами: $g(\epsilon_F)$ велики и для заметного сдвига ϵ_F необходимо большое число поставляемых атомами примеси электронов, не все примесные атомы электрически активны, возможен эффект самокомпенсации [1].

Экспоненциальная зависимость дрейфовой подвижности, как и длительная релаксация фотопроводимости, является следствием

наличия высокой концентрации ловушек — локализованных состояний носителей тока. Обычно релаксацию фотопроводимости нельзя описать одной постоянной времени.

Выше говорилось о плотности локализованных состояний аморфного полупроводника и о малости подвижности при проводимости по этим состояниям. Электронные состояния в зонах, напротив, делокализованы, и подвижность здесь на порядки выше (состояния, расположенные выше края подвижности). Однако $g(\epsilon_F)$ делокализованных состояний аморфного полупроводника по своей форме существенно отличается от $g(\epsilon_F)$ кристалла: исчезают резкие особенности, являющиеся результатом существования зон Бриллюэна. Иногда кривая $g(\epsilon_F)$ почти полностью бесструктурна [1]. Это также является одним из характерных свойств аморфного полупроводника, вытекающих из отсутствия дальнего порядка. Сказанное может быть проиллюстрировано, в частности, результатами [27], где показана трансформация формы $g(\epsilon_F)$ валентной зоны кремния при переходе от кристаллического состояния к аморфному. При этом использовался метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии, далее использованный нами и при исследованиях квазиаморфных полупроводников.

2.2. Тепловые свойства. Теоретические представления, касающиеся тепловых свойств аморфных полупроводников, развиты в значительно меньшей степени, чем представления, касающиеся электрических свойств. Несоизмеримо меньше и соответствующих экспериментальных работ. Тем не менее можно перечислить основные особенности тепловых свойств, связанные, в первую очередь, с отсутствием дальнего порядка.

Теплопроводность аморфного полупроводника мала: если формально

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l, \quad (15)$$

где C — теплоемкость, v — скорость звука, l — длина свободного пробега фонона, то l получается порядка величины межатомных расстояний. В таком случае понятие «фонон» вряд ли применимо: перенос тепла представляют как обмен квантами энергии между соседними атомами, т. е. $l(T) = \text{const}$. Действительно, при высоких температурах, когда $C(T) = \text{const}$, для ряда аморфных материалов экспериментально установлено постоянство κ . При низких температурах, когда C возрастает, ход κ аморфного полупроводника имеет вид [1]

$$\kappa \sim T^n (1,8 < n < 2).$$

В качестве особенностей тепловых свойств можно назвать также аномально высокие величины теплоемкости при низких температурах и отсутствие корреляции между величинами теплопроводности и теплового расширения.

2.3. Оптические свойства. Особенности оптических свойств, аморфного полупроводника также вытекают из специфики его структуры.

Характерным является выполнение правила Урбаха для коэффициента поглощения вблизи края собственного поглощения:

$$\alpha \sim \exp(\Gamma \hbar \omega), \quad (16)$$

т. е. длинноволновый хвост поглощения.

Для большого числа аморфных полупроводников экспериментально найденные при $T=300$ К величины параметра Γ составляют ~ 5 — 15 эВ⁻¹ [1].

Теория связывает существование длинноволнового хвоста с неупорядоченностью структуры [3]. Рассматривается поглощение света в «случайном» поле, и в зависимости от вида потенциала этого поля получаются различные зависимости α от частоты. Для кулоновского (без корреляции в расположении точечных зарядов) и гладкого (в среднем достаточно плавно изменяющегося в пространстве) полей

$$\alpha = \alpha_m \exp \left(-\frac{E_g - \hbar\omega}{\overline{W}} \right), \quad (17)$$

где α_m зависит от частоты сравнительно слабо.

Характеристическая энергия в выражении (17)

$$\overline{W} \equiv \frac{1}{\Gamma}. \quad (18)$$

Для аморфных полупроводников частотная зависимость α обычно имеет вид [17]. Отмечается также увеличение параметра $\overline{W}$ с ростом температуры: $\overline{W} \sim T$ (выше некоторой критической температуры) и рост $\overline{W}$ при увеличении степени статического «беспорядка» структуры [1, 3].

Особенности спектров ИК поглощения и комбинационного рассеяния аморфных полупроводников обусловлены тем, что вследствие нарушения квантово-механических правил отбора разрешается взаимодействие с колебаниями, не активными в соответствующих кристаллических полупроводниках. Таким образом, тонкая структура спектров, характерная для кристалла, для соответствующего аморфного вещества отсутствует. Спектр ИК поглощения с точностью до некоторого множителя, зависящего от частоты, воспроизводит функцию плотности колебательных состояний.

3. Свойства квазиаморфных полупроводников.

3.1. Электрические свойства и механизм проводимости. β -ромбоэдрический бор уже давно был известен как полупроводник с малой подвижностью носителей тока ($\mu_n < 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) [25], однако природа ее была непонятна. Действительно, попытки объяснить малую подвижность в β -ромбоэдрическом боре на основе существовавших представлений (поляроны малого радиуса, примесные компенсированные полупроводники, молекулярные кристаллы) успеха не имели [6]. Было выдвинуто предположение о проводимости по так называемой «примеси бора в боре» — атомам с повышенными координационными числами (8 и 9), составляющим около 13% всех атомов в решетке (остальные атомы имеют координационное число 6). В ряде работ наблюдалась зависимость электропроводности от температуры, интерпретируемая как выполнение закона Мотта (формула (1)) [6]. Однако одно только выполнение этого закона не могло служить основой для сопоставления β -ромбоэдрического бора с аморфным полупроводником: проводимость с переменной длиной прыжка наблюдается, как известно, и в примесных компенсированных полупроводниках. Случайная компенсация не могла исключаться, поскольку уровень очистки кристаллов β -ромбоэдрического бора был сравнительно невысоким.

Для β -ромбоэдрического бора наблюдали зависимость $\sigma(\omega)$ вида (10), а также отмечалось несоответствие между величинами μ_n и $\mu_{\Delta\rho/\rho}$. Кроме того, характерной чертой являлось одновременное возрастание электропроводности и термо-э. д. с. с ростом температуры, причем энергия активации электропроводности была порядка десятых эВ, на-

блюдался и экспериментальный рост дрейфовой подвижности с ростом температуры [6].

Концепция квазиаморфности β -ромбоэдрического бора [6], основанная на особенностях его кристаллической структуры (большие размеры и сложное строение элементарной ячейки), нуждалась в экспериментальных доказательствах. Такими доказательствами могли бы быть: 1) установление корреляции между степенью сложности решетки (числом N) ряда высокобористых полупроводников и их электрическими свойствами; 2) идентификация для них электрических свойств, характерных для аморфных полупроводников.

Таким образом, должны были быть расширены как число объектов исследований, так и круг исследованных электрических свойств. Далее, для доказательства концепции квазиаморфности следовало изучить в том же аспекте тепловые и оптические свойства, которые также должны быть чувствительны к особенностям кристаллической структуры. Такие исследования были проведены для значительного числа высокобористых полупроводников.

В настоящее время получена экспериментальная зависимость подвижности μ_H от числа атомов в элементарной ячейке (N), рис. 3 [8].

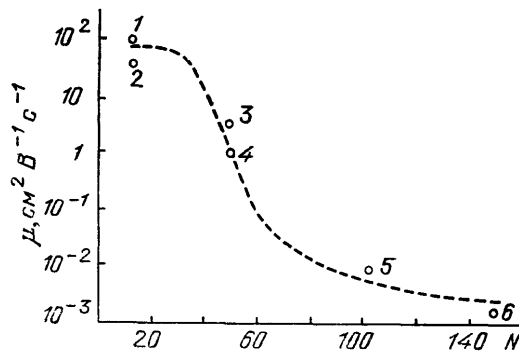


Рис. 3. Зависимость холловской подвижности ($T=300$ К) от числа атомов в элементарной ячейке N [6, 8]. 1 — α -ромбоэдрический бор, 2 — $B_{13}P_2$, 3 — $MgAlB_{14}$, 4 — β - AlB_{12} , 5 — β -ромбоэдрический бор, 6 — α - AlB_{12} .

Видно, что при $N=12$ (простая решетка) $\mu_H \approx 100$ см² В⁻¹ с⁻¹, а, начиная с $N \geq 50$, материалы можно отнести к полупроводникам с малой подвижностью. Кривая $\mu_H(N)$ по форме такая же, как кривая $\mu(\epsilon)$ вблизи порога подвижности аморфного полупроводника, где наблюдается скачок подвижности на порядки [1].

Рис. 3 демонстрирует переход величины μ_H от «зонной» к «прыжковой» для ряда полупроводников при постепенном усложнении их кристаллической структуры. Смену механизма проводимости можно наблюдать и в случае сильного легирования полупроводника с $N \geq 50$, когда уровень Ферми достигает уровня порога подвижности ϵ_v (все полупроводники р-типа). На рис. 4 представлена зависимость $\mu_H(\Delta E)$ для β -ромбоэдрического бора ($\Delta E = (\epsilon_v - \epsilon_F)_{T=0}$). Переход от проводимости по локализованным состояниям к проводимости по делокализованным состояниям с-зоны наблюдается и при повышении температуры. Это демонстрирует рис. 5. При достаточно низких температурах выполняется закон Мотта для электропроводности (1), а величины термо-э. д. с. малы. При повышении температуры видна область резкого возрастания S при экспоненциальном росте σ с энергией активации $\sim 0,1$ эВ, а затем участок падения S и роста σ . При самых высоких температурах наблюдается собственная проводимость: термическая ширина запрещенной зоны ($\sigma \sim \exp(-E_g^T/2kT)$) хорошо соответствует E_g^{opt} .

Таким образом, реализуются три независимых способа смены прыжкового механизма проводимости по делокализованным состояниям: при упрощении кристаллической структуры ($N \leq 50$),

при сильном легировании и при высоких температурах для полупроводников со сложной кристаллической структурой ($N \geq 50$).

Следует отметить, что в последние годы интенсивно изучаются электрические свойства и механизм проводимости карбида бора — структурного аналога α -ромбоэдрического бора ($N=12$). Карбид бора, являясь полупроводником с малой подвижностью, выпадает из закономерности, представленной на рис. 3. Причина состоит в том, что карбид бора является фазой переменного состава. Связанная с этим неупорядоченность структуры обуславливает специфику механизма проводимости: как утверждается в [28—33], проводимость в карбиде бора осуществляется

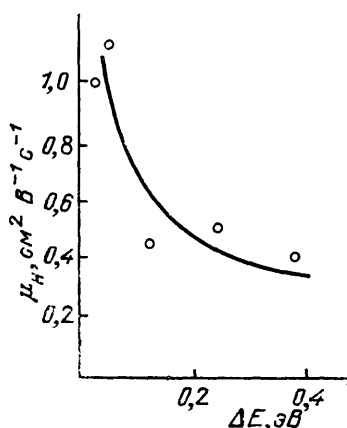


Рис. 4. Зависимость холловской подвижности β -ромбоэдрического бора ($T=300 \text{ К}$) от величины энергии активации электропроводности (ΔE падает с увеличением степени легирования) [6]

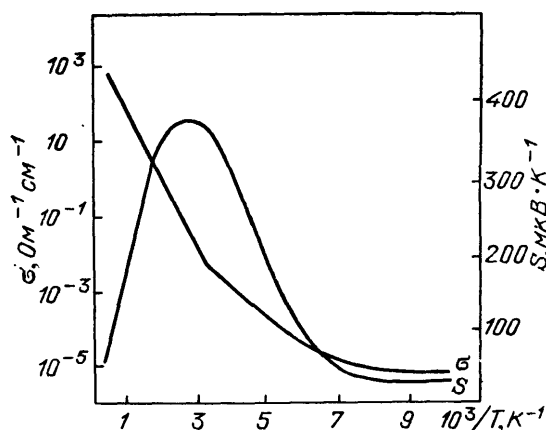


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности σ и термо-Э.Д.С. S у GdB_{99} [9]

малыми биполяронами. В [34—37] проанализированы и другие возможные причины неупорядоченности структуры образцов карбида бора, исходя из особенностей их приготовления (наличие свободного углерода, пор и границ между зернами). Показано, в частности, что при высоких частотах, когда границы зерен на электроперенос не влияют, наблюдается характерная температурная зависимость электропроводности вида (1).

3.2. Плотность электронных состояний. Проводимость с переменной длиной прыжка реализуется при низких температурах для всех полупроводников с $N \geq 50$. На рис. 6 представлены температурные зависимости удельного сопротивления как в обычных, так и в моттовских координатах для ряда полупроводников с различными N . Из этих данных следует, что с ростом N величины T_0 падают. Если величины γ для рассматриваемых материалов близки, то, таким образом, значения $g(\epsilon_F)$ возрастают с ростом N . Картина, представленная на рис. 6, сходна с наблюдаемой для аморфного полупроводника при варьировании у него величины $g(\epsilon_F)$ за счет снижения температуры отжига или снижения температуры осаждения пленки: и в том и в другом случае $g(\epsilon_F)$ возрастает [1].

Оценка величины $g(\epsilon_F)$ по (3) требует знания величины γ . Полагая, что γ порядка $(10 \text{ \AA})^{-1}$, получаем $g(\epsilon_F) \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \text{ с}^{-3}$, как в аморфных полупроводниках. Выбор величины γ представляется разумным. Действительно, если проводимость осуществляется по делокализо-

ванным состояниям аморфного полупроводника, то согласно [1]

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_v}{kT}, \quad (19)$$

где

$$\sigma_{\min} = 0,026 \frac{e^2}{\hbar a}, \quad a \geq 2/\gamma \quad (20)$$

(a — расстояние между центрами локализации). Поскольку

$$(\varepsilon_F - \varepsilon_v) = (\varepsilon_F - \varepsilon_v)_{T=0} - \gamma_0 T, \quad (21)$$

где γ_0 — температурный коэффициент зазора, то для расчета $\sigma_{\min}$ на основе экспериментальных величин σ и ΔE необходимо знание γ_0 . Эта

величина известна для β -ромбоэдрического бора, если считать, что γ_0 равна половине температурного коэффициента E_g [38].

Расчет $\sigma_{\min}$ был проведен для не легированного монокристаллического β -ромбоэдрического бора в той области температур, где реализуются переходы $\varepsilon_v - \varepsilon_F$ (19) и $\Delta E = 0,5$ эВ [8]. При этом величина $a = 10$ Å. Следует, однако, отметить, что проведение подобных оценок для соединений MB_{66} , обладающих значительно более сложной структурой, чем β -ромбоэдрический бор, не приводит к разумным величинам a : они аномально высоки. На возможной причине этого несоответствия мы остановимся далее. Во всяком случае, данные для MB_{66} выпадают из общей картины и поэтому не приведены на рис. 6 вместе с данными о температурных зависимостях удельного сопротивления для других полупроводников.

Представляет интерес оценить $g(\varepsilon_F)$ из других экспериментов, в частности, из полевых зависимостей электропроводности, если они соответствуют закону (3). Однако без-

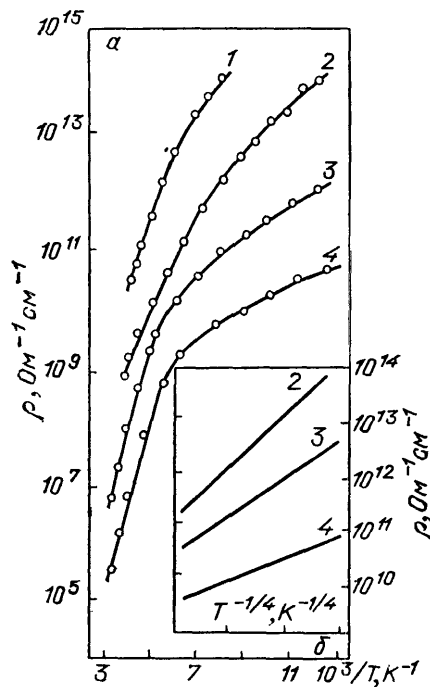


Рис. 6. а — Температурные зависимости удельного сопротивления; 1 — $(\text{Be}, \text{Al})\text{B}_{12}$, 2 — $\beta\text{-AlB}_{12}$, 3 — β -ромбоэдрический бор, 4 — $\alpha\text{-AlB}_{12}$ [7]. б — То же в моттовских координатах

активационное туннелирование в сильных электрических полях было идентифицировано лишь для β -ромбоэдрического бора [39]. Подробное изучение ВАХ $\alpha\text{-AlB}_{12}$ позволило идентифицировать для этого материала эффект Френкеля—Пула, как для аморфного бора. Для $(\text{Be}, \text{Al})\text{B}_{12}$ был идентифицирован механизм ТОПЗ [6]. Следует отметить, что при соответствующем выборе материала контактов механизм ТОПЗ установлен и для β -ромбоэдрического бора [40].

На основании вышесказанного можно заключить, что механизм нелинейности ВАХ $(\text{Be}, \text{Al})\text{B}_{12}$ и β -ромбоэдрического бора аналогичен механизму нелинейности ВАХ аморфного гидрированного кремния [24]. В то же время, для $\alpha\text{-AlB}_{12}$ имеет место соответствующая аналогия с негидрированными кремнием, бором и SiO_2 [21—23].

Оценки $g(\varepsilon_F)$ можно сделать также на основании данных о частотных зависимостях электропроводности, согласно (9). Такие данные имеются для β -ромбоэдрического бора и B_{14}Si [6, 41]. Для оценок необхо-

димо знание величин ν_{ph} и γ . Полагая $\nu_{ph} \approx 500 \text{ см}^{-1}$ и $\gamma \approx (10 \text{ \AA})^{-1}$, для β -ромбоэдрического бора имеем значение $g(\epsilon_F) \approx 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$, превышающее то, которое получается при обработке экспериментальных данных по (1), (2) (порядка $10^{19} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$). К выбору величины ν_{ph} результат, получаемый по (9), малочувствителен. Как уже отмечалось выше, для аморфных полупроводников величина $g(\epsilon_F)$, определенная по (9), обычно превышает величину, определенную на (1), (2) при использовании соответствующих экспериментальных данных, т. е. ситуация аналогична [1].

Оценка $g(\epsilon_F)$ β -ромбоэдрического бора с использованием зависимости $\sigma(E)$ и формул (3), (4) также дает величину, значительно более высокую, чем определенная по (1) и (2) [6].

Информация о форме плотности состояний валентной зоны некоторых из рассматриваемых полупроводников была получена методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии [42]. Этот метод позволяет судить о парциальной плотности всех занятых состояний [27, 42].

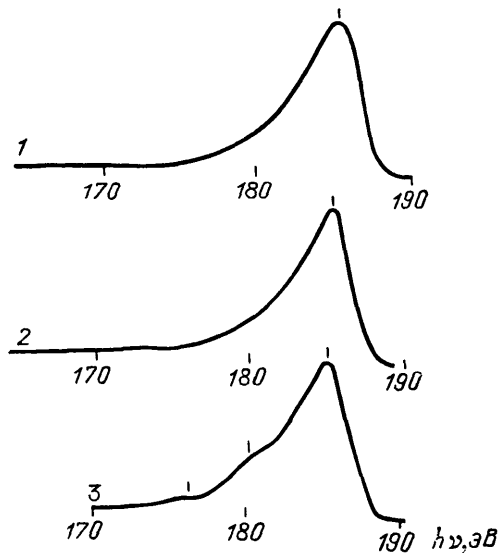


Рис. 7. Рентгеновские эмиссионные спектры. 1 — GdB_{66} , 2 — DyB_{66} , 3 — аморфный бор

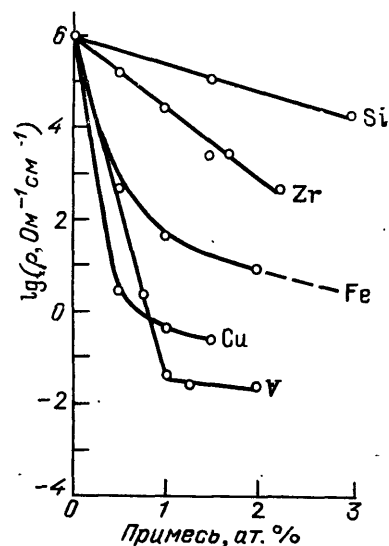


Рис. 8. Зависимость удельного сопротивления ρ у β -ромбоэдрического бора от степени легирования ($T=300 \text{ K}$) [44]

На рис. 7 представлены спектры, отражающие энергетическое распределение плотности состояний в пределах ν -зон для двух соединений MB_{66} [43]. Видно, что спектры не имеют резких особенностей, присущих спектрам кристаллов, в том числе и кристаллов боридов и модификаций бора с более простыми кристаллическими решетками (MB_{66} имеют наиболее сложные из всех рассматриваемых материалов решетки: число атомов в элементарной ячейке N равно 1600). Спектры MB_{66} , как и спектр аморфного бора, также приведенный на рис. 7, имеют бесструктурный характер.

3.3. Легирование и модифицирование. Полупроводники со сложной кристаллической структурой сравнительно малочувствительны к введению примесей. Установлено, что лишь при содержании примесей порядка единиц ат.% удастся заметно изменить их электрические свойства [6]. Последние данные о влиянии примесей на сопротивления β -ромбоэдрического бора получены в [44], рис. 8. В отношении малой

чувствительности к легированию рассматриваемые материалы сходны с аморфными полупроводниками.

Следует отметить, что р-тип проводимости присущ всем нелегированным полупроводникам, при введении подавляющего большинства примесных элементов он не изменяется. Это значит, что уровень Ферми находится ближе к ϵ_v , чем к ϵ_c . Одним из возможных объяснений этого факта является существование электронного дефицита связей в кристаллической решетке [10], вследствие которого все примесные атомы отдают свои электроны на связи. В пользу этого предположения говорят данные о влиянии примесей на некоторые механические свойства [45].

На рис. 9 представлены данные о термо-э. д. с. β -ромбоэдрического бора с примесью Fe, которая приводит к инверсии знака термо-э. д. с.

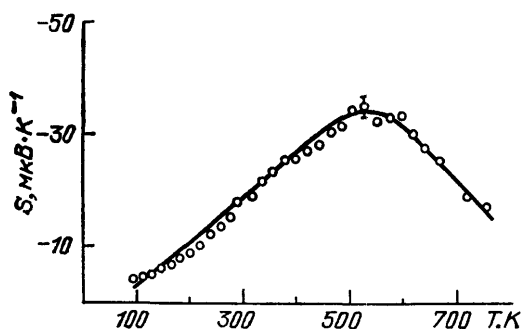


Рис. 9. Температурные зависимости термо-э. д. с. β -ромбоэдрического бора, легированного железом ($\text{FeB}_{29.5}$) [46]

Такой же результат получен в [46—48] при легировании β -ромбоэдрического бора и B_{14}Si ванадием, никелем и хромом. Поскольку содержание указанных примесей несколько превышает содержание атомов бора с координационным числом 9 (2%), «примесь бора в боре» [26] предполагают эффектом компенсации.

Данные γ -резонансной ядерной спектроскопии [49] дают основание считать, что железо в решетке β -ромбоэдрического бора находится в

состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} . Отсюда заключают, что Fe является донорной примесью. Однако данные [50] по исследованию β -ромбоэдрического бора, легированного Fe, не соответствуют данным [49]. Кроме того, при высоких температурах знак термо-э. д. с. изменяется. Таким образом, вопрос о влиянии примесей 3d-элементов остается, на наш взгляд, нерешенным. В [44] подчеркивается, что получение устойчивой проводимости n-типа путем легирования пока не удастся. Отметим, что в [44] термо-э. д. с. легированного β -ромбоэдрического бора рассматривалась в той области температур, где проводимость осуществлялась по делокализованным состояниям.

При исследовании влияния примесей на электрические свойства $\alpha\text{-AlB}_{12}$ также отмечена малая чувствительность к легированию: удалось варьировать σ и S лишь при введении ~единиц ат.% примесей [6]. Некоторые данные о легировании MgAlB_{14} никелем до 1 ат.% приведены в [8]. Образцы имели р-проводимость. Попытки легирования GdB_{66} и других MB_{66} успеха не имели: при добавлениях Fe, Si и др. в количествах единиц ат.% получали двухфазный материал.

В связи с вопросом о влиянии примесей на электрические свойства квазиаморфных полупроводников рассмотрим результаты [51]: величины σ и T_0 (2), определенные для кристаллов β -ромбоэдрического бора, не легированных специально, но значительно отличавшихся друг от друга по примесному составу, были малочувствительны к этому составу. Отсюда можно заключить, что центры локализации не связаны с примесными атомами; существование их обусловлено спецификой кристаллической структуры β -ромбоэдрического бора.

Рассмотрим некоторые другие результаты изменения (модифицирования) электрических свойств квазиаморфных полупроводников. При этом будут отмечены чисто качественные аналогии их с результатами

модифицирования свойств аморфных полупроводников, в частности аморфного кремния.

Остановимся на влиянии высокотемпературного ($T \geq 1000$ К) отжига на свойства $\alpha\text{-AlB}_{12}$ [6]. Было установлено, что такой отжиг приводит к увеличению электропроводности и к уменьшению параметра T_0 (см. (2)), т. е. приводит к росту плотности локализованных состояний. При этом, как будет показано далее, увеличивается интенсивность урбаховского хвоста поглощения. Эффект отжига в данном случае противоположен эффекту отжига негидрированного аморфного полупроводника, в частности аморфного кремния. В последнем плотность состояний в щели подвижности при отжиге снижается за счет уменьшения числа дефектов структуры (оборванных связей кремний — кремний), а также за счет уменьшения степени разупорядочения структуры.

Можно полагать, что эффект отжига в случае $\alpha\text{-AlB}_{12}$ имеет место вследствие модификации структуры: вероятно, при отжиге происходит перераспределение атомов алюминия между неэквивалентными позициями (в решетке $\alpha\text{-AlB}_{12}$ имеется пять таких позиций; табл. II),

Таблица II. Распределение атомов металлов в позициях кристаллических решеток $\text{Al}_{1,1}\text{Be}_{0,7}\text{B}_{22}$ и $\alpha\text{-AlB}_{12}$ [14]

Атом	Позиция	Занятость, %	
		$\text{Al}_{1,1}\text{Be}_{0,7}\text{B}_{22}$	$\alpha\text{-AlB}_{12}$
Al (1)	8б	35,1 (6)	71,7 (7)
Al (2)	8б	29,1 (7)	49,1 (3)
Al (3)	8б	38,7 (7)	24,0 (6)
Al (4)	8б	0	15,0 (3)
Al (5)	8б	0	2,1 (5)
Be (1)	8б	46 (3)	0
Be (2)	4а	42 (6)	0

приводящее к увеличению «беспорядка». Такое предположение было сделано после того, как дифференциальный термический анализ не показал фазовых переходов при отжиге.

Аналогичная модификация структуры, по-видимому, лежит в основе обнаруженного для $\alpha\text{-AlB}_{12}$ эффекта электрической памяти [6]. Поскольку шнурование тока приводит к сильному разогреву образца в локальной области, в результате электрического пробоя должен образоваться низкоомный канал, и образец переходит в состояние низкоомной памяти.

Противоположный эффект наблюдается при модифицировании $\alpha\text{-AlB}_{12}$ бериллием, хотя, казалось бы, введение бериллия должно было увеличить степень «беспорядка» в структуре. По-видимому, и в этом случае играет роль распределение атомов Al в решетке: Be замещает Al в некоторых позициях, в то же время другие позиции Al остаются занятыми (см. табл. II). Такая модификация структуры $\alpha\text{-AlB}_{12}$ приводит к уменьшению «беспорядка»: интенсивность урбаховского хвоста падает, электропроводность падает, протяженный участок мотовской проводимости отсутствует, для ВАХ характерен механизм ТОПЗ [39, 52]. Очевидно, что эффект введения бериллия в $\alpha\text{-AlB}_{12}$ феноменологически можно сопоставить с эффектом гидрирования таких полупроводников, как аморфные Si, Ge и др. [1].

3.4. Фотопроводимость. Большинство высокобористых полупроводников со сложной кристаллической структурой значительной фо-

топроводимости не обнаруживают. По-видимому, это связано с большим числом локализованных состояний — центров захвата фотоносителей, как и в случае негидрированных аморфных полупроводников [1].

Спектральная зависимость фотопроводимости LiAlB_{14} — полупроводника со сравнительно несложной структурой ($N=50$) — недавно исследована в [53].

Кинетика фотопроводимости β -ромбоэдрического бора изучалась в ряде работ [54—56], где отмечалось существование длинновременной релаксации. По характеру она сходна с наблюдаемой для аморфного полупроводника, обладающего высокой плотностью центров захвата, распределенных по энергии в пределах E_g (рис. 10, а).

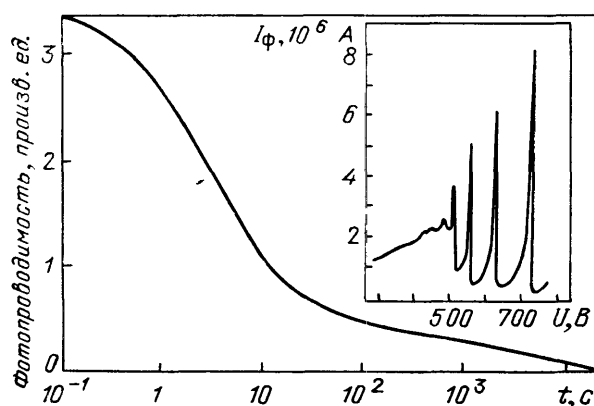


Рис. 10. Релаксация фотопроводимости β -ромбоэдрического бора ($T=300$ К) [56] осцилляции фототока β -ромбоэдрического бора ($T=107$ К [57] (на вставке)

Результаты исследований термостимулированных токов позволили определить параметры некоторых локализованных состояний в щели β -ромбоэдрического бора [57—59].

В [57] обнаружили эффект осцилляции фототока при низких температурах и в сильных электрических полях (рис. 10, б). Были обнаружены также температурное и ИК гашение фотопроводимости [55, 57]. Все эти результаты интерпретируются в рамках модели Роуза [60], часто применяемой при анализе фотоэлектрических свойств аморфных полупроводников, в частности аморфного гидрированного кремния [61].

3.5. Теплопроводность. Электронная составляющая не дает заметного вклада в теплопроводность высокобористых полупроводников из-за низких величин их электропроводности.

Теплопроводность κ кристаллической решетки рассматриваемых веществ закономерно изменяется с ростом числа атомов в элементарной ячейке, т. е. с ростом степени сложности кристаллической структуры, рис. 11, по величине приближаясь к теплопроводности аморфного бора.

Характер температурной зависимости теплопроводности при усложнении кристаллической структуры тоже изменяется. В [62] обратили внимание на существование широкой области температур ($T \geq 450$ К), в которой теплопроводность β -ромбоэдрического бора постоянна, что нехарактерно для кристаллов. При достаточно низких температурах, однако, имеется участок, где теплопроводность падает с ростом температуры, как теплопроводность кристаллов.

В дальнейшем была установлена трансформация температурного хода теплопроводности по мере усложнения кристаллической структуры высокобористых полупроводников: у $\alpha\text{-AlB}_{12}$ ($N \approx 200$) теплопроводность постоянна, начиная с более низких температур [63], а у MB_{66} ($N \approx 1600$) вообще нет области падения теплопроводности с ростом температуры [64].

Очень интересны данные о теплопроводности YB_{66} , полученные при самых низких температурах: температурная зависимость близка к виду $\kappa \sim T^2$, как это характерно для аморфного полупроводника [65] (рис. 12). Видно, что ход κ не зависит от вариации состава в области гомогенности вблизи YB_{66} . Для карбида бора — тоже фазы переменного состава, но обладающего простой кристаллической структурой, напротив, наблюдается зависимость теплопроводности от состава [65], что говорит о влиянии рассеяния фононов на дефектах структуры.

Таким образом, теплоперенос в соединениях со сложной кристаллической структурой по своему механизму, по-видимому, сходен с теплопереносом в аморфном материале.

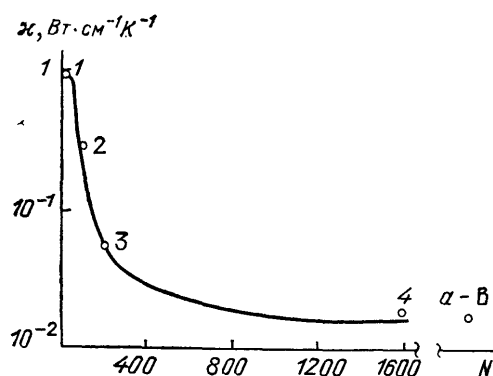


Рис. 11. Теплопроводность в зависимости от числа атомов в элементарной ячейке N ($T=300$ K) [8]. 1 — B_{13}P_2 , 2 — β -ромбоэдрический бор, 3 — $\alpha\text{-AlB}_{12}$, 4 — GdB_{66} (на рисунке приведена также величина теплопроводности аморфного бора)

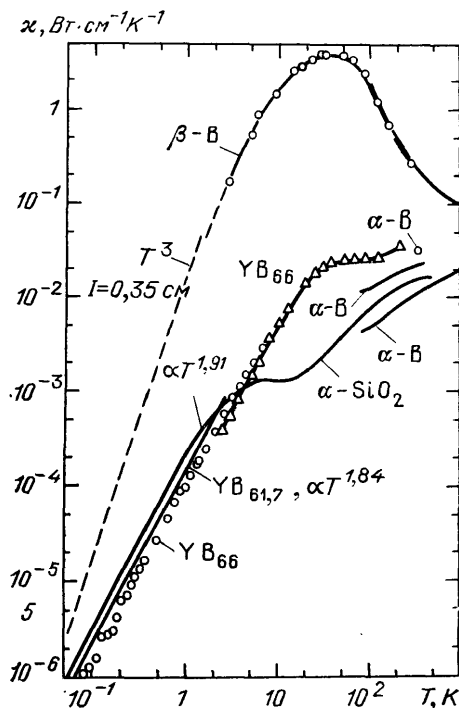


Рис. 12. Температурные зависимости теплопроводности β -ромбоэдрического бора, $\text{YB}_{66(61,7)}$, аморфных бора ($\alpha\text{-B}$) и SiO_2 [65]

Несомненный интерес представляют данные о высокой скорости звука в рассматриваемых материалах, $v \approx 10^6$ см·с⁻¹ [66]. Причинами этого являются как высокие модули упругости этих тугоплавких кристаллов, так и их малая плотность.

Малая плотность кристаллов высокобористых полупроводников, в свою очередь, обусловлена не только низким атомным весом бора, но и «рыхлостью» кристаллической структуры, отмечаемой ранее как характерное свойство, присущее этим материалам.

Рассматриваемые кристаллы, как подчеркивалось выше, обладают низкими величинами теплопроводности [62–67]. В [62] сделана оценка теплопроводности β -ромбоэдрического бора, пользуясь известной формулой Лейбфрида — Шлемана для кристаллов: рассчитанная величина теплопроводности значительно превышает экспериментальную. На основании этого в [62] сделано заключение о нестандартном механизме теплопереноса. Однако формула Лейбфрида — Шлемана очень редко дает величины теплопроводности, удовлетворительно совпадающие с экспериментальными. В этой связи, по-видимому, более существенным является отсутствие корреляции между величинами теплопроводности и коэффициента теплового расширения.

Исходя из аномально малой для кристалла величины теплопроводности, следовало бы ожидать аномально высокой величины коэффициента теплового расширения, однако, как можно видеть на примере β -ромбоэдрического бора, этого не наблюдается [38]. Ситуация здесь сходна с имеющей место для аморфного материала: для SiO_2 , в частности, при комнатной температуре $\alpha \approx 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \text{ К}^{-1}$, а коэффициент теплового расширения (линейный) $\sim 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, т. е. обе рассматриваемые величины, малы.

3.6. Хвосты оптического поглощения. Характерным свойством аморфного полупроводника является урбаховский хвост поглощения, формулы (16–18).

В [68–69] длинноволновый хвост у края собственного поглощения был обнаружен для β -ромбоэдрического бора, причем его интенсивность увеличилась с ростом температуры.

Впоследствии зависящий от температуры хвост поглощения был обнаружен для карбида бора в [70]. В [6] было высказано предположение, что существование этого хвоста связано с неупорядоченностью структуры карбида бора как фазы переменного состава, что в настоящее время учитывается при анализе явлений электро- и теплопереноса [28–37].

Температурная зависимость коэффициента поглощения в области хвоста была обнаружена также и для $\alpha\text{-AlB}_{12}$ [71].

Рассмотрим результаты, полученные для β -ромбоэдрического бора, $\alpha\text{-AlB}_{12}$, GdB_{66} , а также аморфного бора, касающиеся спектральной зависимости коэффициента поглощения при комнатной температуре, с целью определения закономерности изменения параметра Γ (16)–(18). Эти результаты представлены на рис. 13.

Величины Γ для аморфного бора, GdB_{66} и $\alpha\text{-AlB}_{12}$ равны $5,2 \text{ эВ}^{-1}$, $5,9 \text{ эВ}^{-1}$ и $6,6 \text{ эВ}^{-1}$ соответственно, т. е. видна тенденция более резкого спада коэффициента поглощения по мере «удаления» от аморфного материала.

Данные для β -ромбоэдрического бора выпадают из этой закономерности.

Во-первых, при комнатной температуре величины коэффициента поглощения настолько малы ($10\text{--}30 \text{ см}^{-1}$), что практически невозможно определить частотную зависимость коэффициента поглощения.

Во-вторых, из экспериментальных данных о коэффициенте поглощения при повышенных температурах получаются аномально высокие для урбаховского хвоста величины характеристической энергии $\bar{W}$, что иллюстрируется на рис. 13. Величины $\bar{W}$ получаются $\sim 1 \text{ эВ}$.

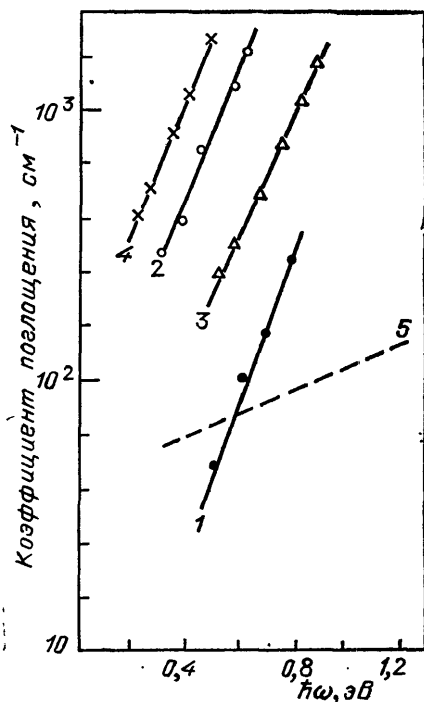


Рис. 13. Длинноволновые хвосты оптического поглощения: 1 — $\alpha\text{-AlB}_{12}$, 2 — GdB_{66} , 3 — аморфный бор, 4 — отоженный $\alpha\text{-AlB}_{12}$, 5 — β -ромбоэдрический бор. 1–4 при $T=300 \text{ К}$, 5 — при $T=540 \text{ К}$

Таким образом, температурная зависимость коэффициента поглощения β -ромбоэдрического бора должна быть обусловлена какими-то другими, не связанные с правилом Урбаха, причинами. Так, хвосты α , наблюдаемые для β -ромбоэдрического бора, следует связать с переходами электронов на полосу локализованных состояний, по которой при низких температурах происходит прыжковая проводимость, отстоящую от ϵ_v на 0,5 эВ [69].

Следует также отметить, что у β - AlB_{12} заметный хвост оптического поглощения при $T=300$ К тоже отсутствует [7].

Таким образом, можно заключить, что урбаховские хвосты оптического поглощения характерны лишь для материалов с наиболее сложной кристаллической структурой ($N>105$).

Обратимся теперь к данным для отожженных кристаллов α - AlB_{12} и для $(\text{Be}, \text{Al})\text{B}_{12}$ (модифицированный α - AlB_{12}). Действительно, высокотемпературный отжиг α - AlB_{12} приводит к росту величины плотности локализованных состояний в щели подвижности, а введение Be — к ее уменьшению, в соответствии с чем изменяются электрические свойства. Данные о хвостах длинноволнового поглощения подтверждают, что это является результатом модификации структуры — уменьшения или увеличения степени ее «беспорядка»: введение Be в α - AlB_{12} обеспечивает снижение интенсивности хвоста поглощения, а высокотемпературный отжиг — ее повышение (см. рис. 13).

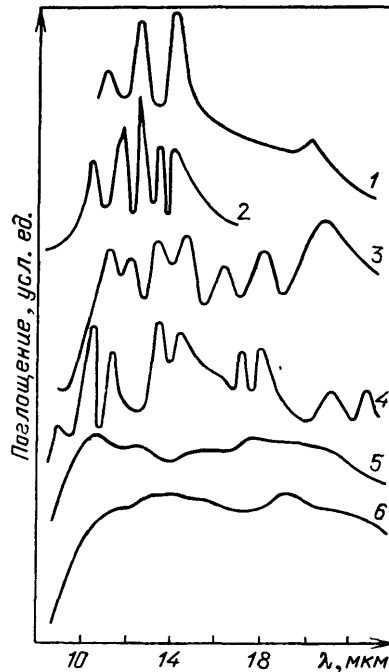


Рис. 14. Форма ИК спектров поглощения. 1 — α -ромбоэдрический бор [72], 2 — LiAlB_{14} [53], 3 — β -ромбоэдрический бор [6], 4 — α - AlB_{12} [39], 5 — GdB_6 , 6 — аморфный бор [78]

3.7. ИК спектры поглощения. Обратимся к форме спектров ИК поглощения ряда полупроводников с различным числом атомов в элементарной ячейке (для α -ромбоэдрического бора форма спектра приведена на основании данных по пропусканию) [72]. Рис. 14 демонстрирует ее трансформацию при увеличении степени сложности кристаллической решетки: постепенно увеличивается число полос ИК поглощения, а для GdB_6 спектр становится бесструктурным, как у аморфного бора [6, 53, 73—76].

Большое число полос в спектрах рассматриваемых веществ, их высокая интенсивность (α до $\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$) и существование довольно интенсивного сплошного фона решеточного поглощения отмечались неоднократно [68, 6, 74]. Кроме того, следует отметить значительную дисперсию диэлектрической постоянной [6], также говорящую о наличии ионной составляющей связи из-за неравномерного распределения электронной плотности в сложной решетке. Отсюда — возникновение дипольного момента при колебаниях и, как следствие, интенсивное ИК поглощение. Действительно, близкие по характеру спектры ИК поглощения наблюдаются для β -ромбоэдрического бора, α - AlB_{12} , $(\text{Be}, \text{Al})\text{B}_{12}$ [6, 39, 74]. В то же время LiAlB_{14} , имеющий значительно более простую решетку, не обнаруживает столь многочисленных и интенсивных полос, что нахо-

дится в соответствии с данными о довольно равномерной электронной плотности [53].

Полосы ИК поглощения β -ромбоэдрического бора и α - AlB_{12} находятся на весьма интенсивном сплошном фоне. При переходе к более сложной кристаллической структуре (MB_{66}) полосы поглощения, как уже говорилось, отсутствуют, т. е. спектр становится полностью сплошным, как у аморфного бора. Таким образом, если для β -ромбоэдрического бора и α - AlB_{12} все же не все колебательные состояния «аморфируются» (работают квантово-механические правила отбора, обеспечивающие существование выраженных полос поглощения), то для MB_{66} имеет место их полная «аморфизация».

4. Моделирование структуры аморфных полупроводников. В предыдущем разделе были приведены данные об электрических, тепловых и оптических свойствах высокобористых полупроводников. По совокупности свойств эти материалы занимают промежуточное положение между кристаллическими и аморфными полупроводниками. Свойства, закономерно изменяясь при усложнении кристаллической решетки, в пределе самых сложных структур становятся неотличимыми от характерных свойств аморфного полупроводника (квазиаморфные полупроводники).

Сравним строение кристаллических решеток высокобористых полупроводников со строением известных моделей аморфных полупроводников.

Одной из первых структурных моделей аморфных полупроводников была модель Григоровичи, предложенная им для кремния и германия [77]. Структура представлялась в виде пространственной упаковки из пентагональных додекаэдров, соединенных некоторыми алмазоподобными единицами. Очевидно, что кристаллическая решетка высокобористых полупроводников обнаруживает определенное сходство с моделью Григоровичи. Решетки высокобористых полупроводников строятся из деформированных икосаэдров, в большинстве случаев связанных друг с другом группами изолированных атомов. В модели Григоровичи пентагональные додекаэдры (аморфоны) также связаны группами изолированных атомов, иначе невозможна достаточно плотная пространственная упаковка.

Еще одно внешнее сходство структур высокобористых и аморфных полупроводников состоит в том, что в обоих случаях структуры «рыхлые». Действительно, плотность аморфного тела обычно на 3–15% ниже, чем плотность соответствующего кристалла [1]. О малой величине пространственного заполнения решеток высокобористых полупроводников и, следовательно, низкой их плотности говорилось выше.

В настоящее время для аморфных полупроводников приняты две группы моделей: модели непрерывной случайной сетки и микрокристаллитные модели. При некоторых критических размерах кристаллитов микрокристаллитная модель должна быть неотличимой от модели непрерывной случайной сетки.

Характерным для всех моделей непрерывной случайной сетки является наличие в них не менее сотен атомов: только тогда удастся согласовать экспериментально определенную функцию радиального распределения атомов данной аморфной структуры с рассчитанной для модели этой структуры [1]. Другими словами, на расстояниях, равных нескольким средним межатомным расстояниям, дальний порядок исчезает.

Сравним строение модели непрерывной случайной сетки со строением элементарных ячеек кристаллов квазиаморфных полупроводников. Во-первых, эти элементарные ячейки также содержат сотни атомов. Во-вторых, в пределах элементарной ячейки тоже изменяются параметры ближнего порядка (координационные числа, длины связей и углы

между связями), но иначе, чем в моделях. В моделях один из этих параметров, обычно — угол между связями, последовательно изменяется так, чтобы на расстоянии, равном нескольким длинам связей (межатомных расстояний), дальний порядок исчез. В элементарных ячейках кристаллов высокобористых полупроводников атомы могут быть разделены на группы с различными параметрами ближнего порядка. Например, у β -ромбоэдрического бора ($N=105$) атомы имеют координационные числа 6, 8 и 9, а величины межатомных расстояний изменяются в пределах 1,70—1,92 Å [10]. В решетках MB_{66} ($N=1600$) величины межатомных расстояний B—B изменяются в еще более широких пределах [10, 78] (рис. 15). Такие вариации элементов ближнего порядка оказываются достаточными для того, чтобы свойства кристалла не отличались от характерных свойств аморфного полупроводника.

Строение модели непрерывной случайной сетки и внутреннее строение элементарной ячейки кристаллов высокобористых полупроводников до известной степени сходны. Однако размеры модели, в принципе, могут быть увеличены до бесконечности, а постоянная решетки наиболее сложных кристаллов $a_0 \approx 23\text{—}25$ Å. Таким образом, нет необходимости моделировать аморфное тело как кристалл с бесконечно большими размерами элементарной ячейки: как показано экспериментально, для формирования характерных макроскопических свойств безразлично, полностью ли отсутствует дальний порядок или он существует на расстоянии ~ 20 Å (при условии значительных вариаций параметров ближнего порядка в соответствующем элементе структуры).

Установленные величины a_0 совпадают с критическими размерами кристаллитов ($\delta \approx 20$ Å), при которых электрические свойства пленок гидрированного кремния переходят от характерных «аморфных» к кристаллическим [5].

Если рассматривать пленку a-Si:H с $\delta \leq 20$ Å как микрокристаллитную модель аморфного полупроводника, то можно считать определенными условия неотличимости этой модели от модели непрерывной случайной сетки. По-видимому, для рассмотрения в качестве микрокристаллитной модели особенно подходят пленки именно гидрированного полупроводника: в этом случае дефекты (оборванные связи) в приграничных областях микрокристаллита пассивируются атомами водорода, вследствие чего изгиб зон в областях минимизируется. Наличие границ тогда приводит лишь к исчезновению дальнего порядка.

Отметим, что при размере $\delta \approx 20$ Å микрокристаллит бора содержит около 1000 атомов, что очень близко к числу атомов в элементарной ячейке кристаллов MB_{66} .

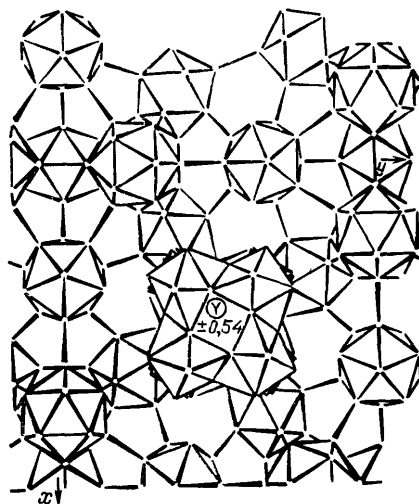


Рис. 15. Фрагмент структуры YB_{66} [78]

5. Заключение. Рассмотрение электрических, тепловых и оптических свойств высокобористых полупроводников позволило идентифицировать их как новый класс материалов — квазиаморфные полупроводники. С одной стороны, это — кристаллы, обладающие высокой температурой плавления, высокой твердостью, химической стойкостью, с другой сто-

роны, это — материалы, обладающие характерными свойствами аморфных полупроводников [79]. Поэтому они, являясь уникальными материалами, должны представлять несомненный интерес для физики полупроводников и физики твердого тела.

Подчеркнем, что квазиаморфные полупроводники нельзя моделировать таким образом, как открытые сравнительно недавно квазикристаллы — металлические сплавы, полученные при быстром затвердевании ($\sim 10^8$ К·с⁻¹), имеющие икосаэдрическую кластерную структуру и ориентационное упорядочение. Исходя из этого, их структуру часто моделируют как мозаики Пенроуза [80], и в настоящее время можно привести целый ряд таких веществ: Al_6Mn [80—82], Al_4Mn [83], $\text{Al}_{94-x}\text{Si}_x\text{Mn}_x$ ($x=14, 16, 18, 22, 24$ и 26) [84], $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ [85], Mg_4CuAl_6 [86], $\text{Al}_{13}\text{Fe}_{14}$ [87], $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Ni}$ ($x=0-0,3$) [88], $\text{Al}_{88}\text{M}_4(\text{M}=\text{Co}, \text{V}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Cu})$ [89] и др. Считается, что по структуре они занимают промежуточное положение между кристаллами и аморфными твердыми телами [80—89], чем и обусловлено их название.

В [90] указывалось на существующую аналогию структур квазикристаллов и высокобористых фаз. Очевидно, однако, что аналогия состоит лишь в наличии в обоих случаях икосаэдра как базисной единицы; квазикристаллы — низкотемпературные фазы, структура которых, в отличие от структуры кристалла, не обладает трансляционной симметрией. Более того, в последнее время высказывается точка зрения, что квазикристаллы представляют собой смеси некристаллических и плохо закристаллизовавшихся мелкодисперсных фаз («нанокомпозиты») [91]. Действительно, в ряде случаев в квазикристаллах было обнаружено несколько фаз [84, 92—94], поэтому природа строения этих веществ остается предметом дискуссий.

Икосаэдрические кластеры обнаружены и в аморфной модификации бора [95, 96]. Как известно, икосаэдрическая упаковка вообще является наиболее эффективной упаковкой при образовании атомных кластеров. В этом отношении аморфный бор близок к квазикристаллам металлических сплавов. Тем не менее существование икосаэдров B_{12} в кристаллических материалах не является обязательным условием возникновения свойств, характерных для аморфных полупроводников. Действительно, α -ромбоэдрический бор [8, 97, 98] и B_{13}P_2 — обычные кристаллы, но при последующем усложнении кристаллической структуры (росте N) наблюдается постепенная трансформация свойств (β - AlB_{12} , MgAlB_{14} , β -ромбоэдрический бор, α - AlB_{12} , B_{14}Si и др. [7, 8, 99—104]), пока они не становятся неотличимыми от свойств аморфных полупроводников (MB_{66} , где M — редкоземельный элемент (р.з.э.) [9, 75, 105—108]).

Вопрос о природе «беспорядка» в таких кристаллах должен быть рассмотрен специально, поскольку по обычным представлениям при идеальной периодической структуре невозможна локализация электронных состояний, как бы велика ни была константа периодичности a_0 .

С точки зрения возможной локализации по Андерсону [1], необходимо обосновать причину возникновения флуктуации потенциального поля кристалла. В [109] считалось, что они могут быть обусловлены изотопным составом: бор имеет два изотопа, B^{10} и B^{11} ($\sim 20\%$ и $\sim 80\%$ природного бора соответственно). Однако для локализации по Андерсону в этом случае необходимо предположение о сверхузких электронных зонах: $\sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ эВ [109].

Само по себе предположение об узости зон в полупроводнике с большой постоянной решетки и сложным строением элементарной ячейки представляется разумным: полностью эквивалентные атомы находятся друг от друга на расстояниях порядка десятка средних межатомных расстояний, и перекрытие соответствующих волновых функций будет мало. В этом случае искажения потенциального поля кристалла за счет

тепловых колебаний или присутствия неконтролируемых примесей должны сказываться значительно, чем обычно. Вероятно, такое объяснение существования «беспорядка» в не самых сложных решетках может быть принято: судя по урбаховским хвостам, особенностям и ИК спектрам поглощения, такие полупроводники, с $N \approx 100—200$, по своим свойствам являются лишь частичными аналогами аморфных полупроводников. Следует отметить, что результаты оценки расстояний между центрами локализации для них по формулам (19), (20) представляются вполне разумными, что свидетельствует о применимости понятия минимальной металлической проводимости в форме (20), т. е. в соответствии с критерием локализации Андерсона.

Для полупроводников с более сложной кристаллической структурой при увеличении N на порядок отмечалась полная аналогия электрических, оптических и тепловых свойств с соответствующими свойствами аморфных полупроводников: очевидно, «беспорядок» в структуре оказывается для этого достаточным. В данном случае подход Андерсона неприменим, что подтверждают, в частности, результаты оценок величины a (расстояния между центрами локализации) по формуле (20). Именно такие вещества (N порядка тысячи атомов в элементарной ячейке) и предлагается рассматривать в качестве природных структурных моделей аморфного полупроводника.

Итак, для моделирования структуры аморфного полупроводника рассматриваются элементы, содержащие сотни атомов, и при этом выявляются три различных случая:

- 1) параметры ближнего порядка изменяются непрерывно и так, что на расстоянии, равном нескольким средним межатомным расстояниям, дальний порядок исчезает (модель непрерывной случайной сетки);
- 2) параметры ближнего порядка сохраняются в пределах указанного элемента структуры, дальний порядок исчезает на границе (микрорекристаллитная модель);
- 3) имеются вариации параметров ближнего порядка в пределах элементарной ячейки кристалла, дальний порядок, естественно, существует (элементарная ячейка кристалла высокобористого полупроводника — природная модель).

Несмотря на принципиальные различия в строении всех этих трех моделей, они описывают объекты с одними и теми же свойствами, характерными для аморфного полупроводника. Первые две модели давно и широко известны, третья модель обоснована впервые в [110].

Автор выражает глубокую благодарность О. В. Константинову за интерес к работе и ценные дискуссии, М. М. Казанину за большую помощь в работе, Э. П. Домашевской за предоставление результатов исследований рентгеновских эмиссионных спектров соединений MV_{66} . Автор признателен также Д. Эмину, Л. Заппироли, Х. Верхайту, Г. А. Слэку, Р. Полу, Т. Лундстрему, Р. Уно, И. Хигаши за любезную присылку препринтов.

Статья написана по инициативе и при поддержке В. Л. Бонч-Бруевича.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических материалах. — М.: Мир, 1982.
2. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кейнер Р., Миронов А. Г., Эндерлейн Р., Эссер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. — М.: Наука, 1982.
3. Бонч-Бруевич В. Л. // УФН. 1983. Т. 140. С. 775.
4. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979.

- 5 Spear W E, Willeke G, LeComber P G, Fitzgerald A G // *J de Phys* 1981 T 42 P C4 257
- 6 Golikova O A // *Phys Stat Sol Ser A* 1979 V 51 P 11, 1987 V 101 P 277
- 7 Голикова О А, Саматов С Бор и его полупроводниковые соединения — Ташкент Фан, 1982
- 8 Golikova O A Samatov S // *Phys Stat Sol Ser A* 1982 V 77 P 449
- 9 Golikova O A Gadzhiev A // *J Less Comm Met* 1982 V 82 P 161, *J Non Cryst Sol* 1986 V 87 P 64
- 10 Naslain R Boron and Refractory Borides/Ed by V I Matkovich — Berlin, Heidelberg, New York Springer-Verlag, 1977 — P 136
- [11] Lundstrom T, Tergeenius L E, Higashi I // *Zs Krist* 1984 Bd 164 S 235
- 12 Lundstrom T // *Proc of the Intern Conference on Science of Hardening Materials* — New York, London Springer — Verlag, 1983 — P 239
- 13 Higashi I Takahashi Y // *J Less Comm Met* 1983 V 81 P 135
- 14 Higashi I // *Ibidem* 1979 V 67 P 7
- 15 Higashi I // *J Sol State Chem* 1980 V 132 P 201, 1983 V 47 P 339
- 16 Higashi I // *Intern Conference on Physics and Chemistry of Boron and Boron Rich Solids: Abstracts* — Albuquerque, USA, 1985 — P 11
- 17 Vlasse M Slack G A Garbaskas M Kasper J S, Viala J C // *General Electric Report No 85CRD143* — 1985 — P 1
- 18 Spear K E *Phase Diag am Materials, Science and Technology* V 4 — New York Academic Press 1979
- 19 Ito T Higashi I // *Acta Cryst Ser B* 1983 V 39 P 239
- 20 Borons Role in Chemistry — Berlin, Heidelberg, New York Springer Verlag 1983 — (Gmelin Newsletter No 6)
- [21] Hill R M // *Phil Mag* 1971 V 23 P 59
- 22 Заицев В К, Голикова О А, Казанин М М // *ФТП* 1976 Т 10 С 1256
- 23 Андреев А А Голикова О А, Казанин М М, Мездрогина М М // *ФТП* 1980 Т 14 С 1859
- 24 Голикова О А, Казанин М М, Мездрогина М М, Сорокина К Л, Феоктистов Н А // *ФТП* 1986 Т 20 С 1912
- 25 Ioffe A F // *Can J Phys* 1956 V 34 P 1393
- 26 Мотт Н // *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*/Под ред Дж Джоунупулоса, Дж Люковски — М Мир, 1988 — Вып 2 — С 217
- 27 Terekhov V A Trostyanski S N, Domashevskaya E P, Golikova O A, Mezdrogina M M, Sorokina K L, Kazanin M M // *Phys Stat Sol Ser A* 1986 V 138 P 647
- 28 Emin D // *Material Research Society Symposia Proc* — Pittsburg Pennsylvania 1987 — V 97 P 3
- 29 Emin D Samara G A Azevedo L J, Venturini E L, Madden H H, Nelson G C Shelnutt J A Morosin B, Moss M Wood Ch // *J Less Comm Met* 1986 V 117 P 415
- 30 Emin D // [16] — P 31
- [31] Wood Ch // [28] — P 335
- 32 Azevedo J Venturini E L Emin D // [16] — P 40
- 33 Venturini E L // *Ibidem* — P 41
- 34 Zuppiroli L, Kormann R, Lesueur D // *Rapport CEA R 5237* — Centre d'Etudes Nucleares de Fontenay aux Roses France, 1983 — P 1
- 35 Kormann R Zuppiroli L // [16] — P 33
- 36 Kormann R // *Rapport CEA R 5344* — Centre d'Etudes Nucleares de Fontenay aux Roses France 1986 — P 1
- 37 Bandyopadhyay A K Beuneu F Zuppiroli L Beauvy M // *J Phys and Chem Sol* 1984 V 45 P 207
- 38 Тавадзе Ф Н Цагарейшвили Г В *Полупроводниковый бор* — М Наука, 1979
- 39 Golikova O A Kazanin M M Orlov V M, Tkachenko E N Fedorov M M // *J Less Comm Met* 1979 V 67 P 369
- 40 Прудензиати М // *Бор Получение, структура и свойства*/Под ред Ф Н Тавадзе — М Наука 1974 — С 75
- [41] Pistoulet B Robert J L Dusseau J M, Ensuque L // *J Non Cryst Sol* 1979 V 29 P 29
- 42 Терехов В А, Андреевич В М, Голикова О А, Горбачев В В, Илин Ю Я, Домашевская Э П // *Изв АН СССР Сер физ* 1982 Т 46 С 749
- 43 Голикова О А Домашевская Э П, Терехов В А, Таджиев А // *ФТП* 1988 Т 30 С 899
- 44 Slack G A Rosolavsky J H Miller M L // *Proc of the 19th Inter society Energy Conversion Engineering Conference* V 4 — San Fransisco 1984

- 45 Carlsson J O, Lundstrom J // *J Less Comm Met* 1970 V 22 P 317
- 46 Werheit H, De Groot K, Malkemper W // *Ibidem* 1981 V 82 P 163
- 47 Dusseau J M, Robert J L, Armas B, Combescure C // *Ibidem* P 137.
- 48 Голикова О А, Джафаров Э О, Стельбанс Л С // Тезисы VIII Международного симпозиума по бору, боридам, карбидам, нитридам и родственным материалам — Тбилиси, 1984 — С 17
- 49 Wappling R, Haggstrom, Devanarayanan S // *Physica Scripta* 1982 V 5 P 97
- 50 Stanke F, Parak F // *Phys Stat Sol Ser B* 1972 V 52 P 69
- [51] Голикова О А, Усманова М М, Умаров А С, Хомидов Т, Фейгельман В А // *ФТП* 1976 Т 10 С 143
- 52 Golikova O A, Kazanin M M // *Phys Stat Sol Ser A* 1987 V K41 P 103 P K41
- 53 Werheit H, Franz F, Higashi I // *J Less Comm Met* 1986 V 117 P 169
- 54 Uno R, Ozawa H // *Ibidem* P 175
- 55 Nadolny A J // *Ibidem* 1981 V 82 P 235
- 56 Nadolny A J, Zareba A, Igalson M, Dung N T // *Ibidem* 1976 V 47. P 119
- 57 Prudenziati M // *Ibidem* P 113
- 58 Golikova O A, Kazanin M M, Lutsenko E L // *Ibidem* 1981 V 82. P 117
- 59 Prudenziati M // [10] — P 241
- 60 Поуз А Основы теории фотопроводимости — М Мир, 1966
- [61] Vauier P E, Delahoy A E, Griffith // *J Appl Phys* 1981 V 52 P 5235
- 62 Петров А В, Гермаидзе М С, Голикова О А, Кискачи А Ю, Матвеев В А // *ФТТ* 1969 Т 11 С 907
- 63 Golikova O A, Zaitsev V K, Orlov V M, Petrov A V, Stilbans L S, Tkalenko E N // *Phys Stat Sol Ser a* 1974 V. 21 P 405
- 64 Slack G W, Oliver D W, Horn F H // *Phys Rev Ser B* 1971 V 4 P 1714
- 65 Turkes P R H, Schwartz E T, Pohl R O // [61] — P 36, [28] — P 69
- 66 Wilkins M L // [10] — P 633
- 67 Slack G A // *Phys Rev* 1965 V 139 P A507
- 68 Werheit H // *Festkorperprobleme* 1970 Bd 10 S 189, *Prog Crystal Growth and Character* 1988 V 16 P 179
- 69 Голикова О А, Казанин М М, Саматов С, Хомидов Т // *ФТП* 1981 Т 16 С 743
- 70 Werheit H, Binnenbruck H, Hausen A // *Phys Stat Sol Ser b* 1971 V 47 P 153
- [71] Голикова О А, Зайцев В К, Орлов В М, Федоров М И, Хомидов Т // Тезисы конференции «Неорганические материалы с переменным светопропусканием» — М, 1978 — С 10
- 72 Хомидов Т Автореферат диссертации канд физ мат наук — Л ИПАН СССР, 1983
- 73 Berezin A A, Golikova O A, Kazanin M M, Tkalenko E N, Khomidov T, Mirlin D N, Petrov A V, Umarov A S, Zaitsev V K // *J Non Cryst Sol* 1974 V 16 P 237
- 74 Berezin A A, Golikova O A, Kazanin M M, Zaitsev V K, Orlov V M, Tkalenko E N // [10] — P 52
- 75 Голикова О А, Орлов В М, Таджиев А // Синтез и свойства соединений редкоземельных элементов — Свердловск УНЦ АН СССР, 1982 — С 95
- 76 Таджиев А, Орлов В М // [48] — С 73
- 77 Grigorić R // *Mater Res Bull* 1968 V 3 P 13
- 78 Kasper J S // *J Less Comm Met* 1976 V 47 P 17
- 79 Голикова О А // Труды Всесоюзной конференции по физике полупроводников — Баку, 1982 — Т 2 С 140
- 80 Shechtman D, Dlechi I, Gratias D, Cahn J W // *Phys Rev* 1984 V 53 P 1951
- [81] Bursill L A, Lin Peng Ju // *Nature* 1985 V 316 P 50
- 82 Chattopadhyay K, Ranganathan S, Subbana G N, Thangaraj N N // *Scripta Met* 1985 V 19 P 767
- 83 Audier M, Guyot P // *Phil Mag* 1986 V 53, pt 2 P L43
- 84 Chen C H, Chen H S // *Phys Rev Ser B* 1986 V 33 P 2814
- 85 Ramachandrarao P, Sastry G V S // *Pramana J Phys* 1985 V 25. P L225
- 86 Sastry G V S, Rao V V, Ramachandrarao P, Anantharaman T R // *Scripta Met* 1986 V 20 P 191
- 87 Hanley C // *J Non Cryst Sol* 1985 V 75 P 91
- 88 Zhang Z, Ye H Q, Kuo K H // *Phil Mag Ser A* 1985 V 52 P 49
- 89 Dunlap R A, Dini K // *J Phys Ser F* 1986 V 16 P 11

90. Berezin A. A. // [16]. — P. 35.
- [91] Roy Rustorn R., Roy Ronnen A., Roy Delia M. // Mater. Lett. 1986. V. 4. P. 323.
92. Rajasekharan T., Tekhar J. A. // Scripta Met. 1986. V. 20. P. 235.
93. Khanna Rita, Nandadkar R. V. // Ibidem. P. 395.
94. Fung K. K., Teng C. M., Zhou Y. O., Li F. H., Zhao J. G., Zhan W. S. // J. Phys. Ser. F. 1986. V. 16. P. L233.
95. Палатник Л. С., Козьма А. А., Нечитайло А. А. // Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 136.
96. Кервасашвили П. Д., Кутелия Э. Р., Даиграшвили Т. А., Деканосидзе Р. Н., Петров В. И. // ФТП. 1985. Т. 27. С. 1414.
97. Голикова О. А., Соловьев Н. Е., Угай Я. А., Фейгельман В. А. // ФТП. 1979. Т. 13. С. 825.
98. Golikova O. A., Solovjev N. E., Ugai Ya. A., Feigelman V. A. // Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1984. V. 86. P. K51.
99. Голикова О. А., Пантелеева Г. В., Таджиев А. // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1981. Вып. 2. С. 56.
100. Байрамашвили И. А., Голикова О. А., Кекелидзе Л. И., Орлов В. М. // ФТП. 1977. Т. 11. С. 768.
- [101] Голикова О. А., Казанин М. М., Мирзажонов З., Орлов В. М., Ткаленко Э. Н., Хомидов Т. // ФТП. 1980. Т. 14. С. 88.
102. Голикова О. А., Саматов С., Каримов Р. Х. // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1983. Вып. 2. С. 81.
103. Голикова О. А., Орлов В. М., Саматов С., Каримов Р. Х. // Ibidem. Вып. 6. С. 60.
104. Bairamashvili I. A., Kekelidze L. I., Golikova O. A., Orlov V. M. // J. Less-Comm. Met. 1979. V. 67. P. 461.
105. Голикова О. А., Орлов В. М., Пантелеева Г. В., Таджиев А. // Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы». 1980. Т. 16. С. 1118.
106. Голикова О. А., Орлов В. М., Пантелеева Г. В., Таджиев А., Джафаров Э. О. // ФТП. 1980. Т. 14. С. 1405.
107. Golikova O. A. // [28]. — P. 17.
108. Tanaka T., Otani Sh., Ishizawa Y. // J. Less-Comm. Met. 1986. V. 117. P. 199.
109. Berezin A. A. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 1241.
110. Голикова О. А. // ФТП. 1987. Т. 29. С. 2869.