

# Radiation 손상에 기인한 실리콘 특성변화 (The Variation of Silicon Characteristic with Radiation Damage Effects)

張 箕 現\*  
(Chang, Ki Hyun)

要 約

실리콘 태양전지의 수명을 예측하기 위하여 1 MeV electron radiation으로 인한 실리콘 손상을 조사 연구하였다. 그 결과 P형 실리콘에 있어서는 거의 안정상태의 손상에 이르렀음을 보였다.

Abstract

For a long life photovoltaic cell the degradation of the device characteristics with 1 MeV electron radiation must be known so as to be able to predict the life of the cell.

Hence, a study was made of radiation damage effects on the bulk properties of the silicon crystal. From the results of the data, it is concluded that there appeared to be a steady state damage level reached in P type material.

1. 序 論

P-N 접합을 이용한 태양전지(solar cell)는 radiation으로 인해서 얼마 후에 그 기능이 퇴보(degradation)된다. 그러므로 그 수명을 예측하기 위해선 radiation 손상에 기인한 태양전지를 만들고 있는 물질의 특성변화에 대한 연구가 필요하다.

실제 사용되는 태양전지는 주로 캐리어 확산거리(diffusion length)보다 훨씬 긴 p<sup>+</sup>-i-n<sup>+</sup> 구조를 갖고 있다. 확산거리는 캐리어 수명과 mobility의 함수이고 cell의 접합(junction)부에 가해지는 전장은 확산 농도에 관계한다. 이들 변수들은 radiation에 의하여 변화하므로 이 연구는 이들 변수들의 radiation에 의한 영향을 조사함으로써 태양전지의 수명을 미리 알 수 있게 도움을 준다.

본 연구에서는 Van der Pauw 방법을 이용하여 이들 변수 즉 저항률, mobility, 캐리어 농도 등을 조사했으며 캐리어 수명은 도전율 감소(conductivity decay)를 써서 측정했다.

2. Radiation 손상에 관한 고찰

어떤 물질에 입자를 충돌시키면 그 물질은 손상을 입는다. 손상을 입는 주원인은 원자변위(displacement)와 과도적인 이온화(transitory ionization)이다. 바로 이 과도적인 이온화가 태양전지를 만들 수 있는 주요인이다. 즉, radiation으로 여기된 원자가 본래의 상태로 되돌아 올 때 외부회로에 전기 에너지를 공급하게 되는 것이다. Brown, Watkins 또는 Wertheim 등의 연구에 의하면 격자간 원자(interstitial)를 그 이전의 상태—공위(vacancy)로부터 이탈시키는데 필요한 안정거리(stable distance)는 격자상수 정도의 주기성을 가진 것으로 밝혀졌다. (그림 2-1, 2-2, 2-3 참조)

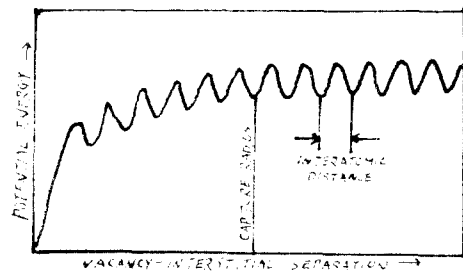


그림 2.1 공위-격자간 원자쌍의 간격의 함수로서 주어진 그 위치 에너지 모형

Fig. 2.1 Model of the potential energy of the vacancy-interstitial pair as a function of its spacing. (Ref. 3)

\*正會員, 한국전자기술연구소  
Korea Institute of Electronics Technology  
接受日字: 1978年 5月 9日

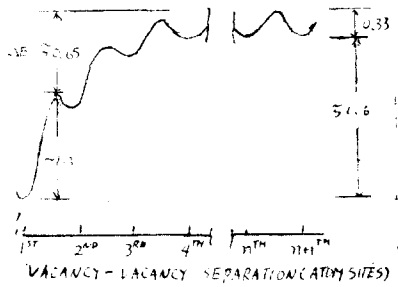


그림 2.2 이웃 중성공위 부근의 한중성공위의 위치에너지 모형

Fig. 2.2 Model of the potential energy of one neutral vacancy in the vicinity of another. (Ref. 9)

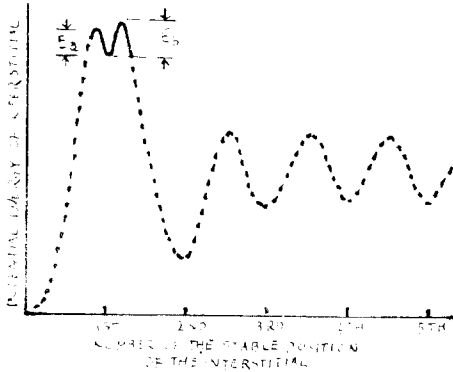


그림 2.3 한 공위 부근의 격자간 원자의 위치에너지 모형

Fig. 2.3 Model of the potential energy of an interstitial atom in the vicinity of a vacancy (Ref. 4)

원자변위에 기인한 손상은 충돌입자의 에너지가 어떤 임계값(threshold)이상일 때 일어난다. 여러 연구에 의하면 충돌 입자가 전자라면 이 임계값( $E_B$ )이 120 KeV에서 260KeV까지 걸쳐 있는 반면에 한 원자를 격자에서 분리시키는데 필요한 임계에너지( $E_m$ )는 11eV에서 26eV이다. 이 최대 되튐 에너지(maximum recoil energy,  $E_m$ )가 특정 원자 변위에너지( $E_B$ )와 같을 때 일어나며 그 관계식은 아래와 같다.

$$E_m = \left( \frac{2m}{M} \right) \left[ (E_B + 2mc^2) \frac{E_B}{mc^2} \right] \dots\dots\dots (2.1)$$

이 식을  $E_B$ 는 eV로,  $E_m$ 는 MeV로 정리 하면

$$E_m = \frac{2147.8}{A} (E_B + 1.002) E_B \dots\dots\dots (2.2)$$

여기서  $A$ 는 격자원자의 원자번호이며  $m$ 과  $M$ 은 각각 전자와 격자원자의 질량이고  $c$ 는 빛속도이다.

만일 충돌입자로부터 전달된 되튐에너지(recoiling energy)가 임계값에 이르면 변위손상은 단일 공위-격자간 원자(vacancy-interstitial) 쌍을 만들게 한다.

그러나 이 되튐에너지가 증가함에 따라 그 주위의 다른 원자에 손상을 줘서 다수 공위 결함(vacancy defects)과 격자간 원자들을 만든다. 식(2.1)에 의하면 1 MeV 충돌전자에 대한 최대 되튐에너지( $E_m$ )는 약 155eV로 된다.

실제에 있어서 손상을 일으키는데 필요한 충돌 에너지는 본래의 전자에너지의 약 0.015% 밖에 지나지 않는다.

또 0.7부터 1.5MeV로 충돌 에너지를 증가시키에 따라서 쌍공위생성(divacancy production)률은 7배까지 증가하나 단일공위생성률은 1.5배 밖에 증가하지 않는 것이 여러 연구에 의하여 밝혀졌다. 그리고 손상에 쓰여지는 에너지는 별로 적으나 전자를 여기시키는데 대부분의 충돌 에너지가 쓰여지는 것도 이들 연구에서 역시 밝혀져 있다.

손상에 대한 annealing 효과는 시간과 온도에 따라서 Tauke와 Watkins등에 의하여 연구 관찰되어 왔으며 그림(2-4)는 이 관찰을 나타내고 있다. Tauke와 Faraday가 floating zone 물질에 대한 annealing 효과의 연구 결과는 550°C이상에 대해서는 상당히 annealing 되었음을 보여준다.

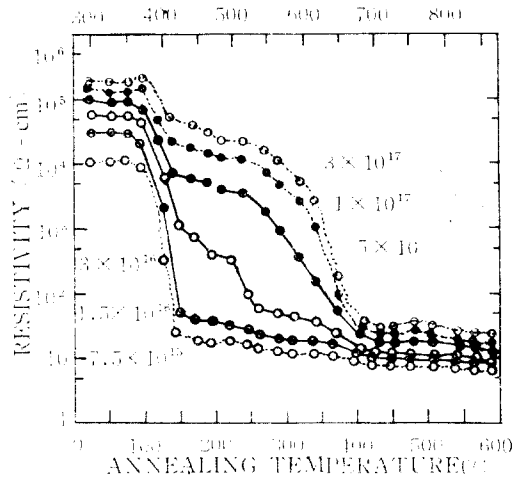


그림 2.4 온도에 따른 저항률 Annealing  
Fig. 2.4 Resistivity annealing as a function of temperature. (Ref. 8)

### 3. 실리콘 특성 측정

#### 3-1. 저항률 및 Hall 전압 측정

일반적으로 물질의 전기적 특성을 조사하는 데 필요한 저항률, mobility 및 carrier농도를 측정하는 가장 좋은 방법은 Van der Pauw 측정법이다. 그러므로 본 연구에서는 이 방법을 사용했다. 이 방법에서 가장 중요한 저항률( $\rho$ ) 측정은 아래의 식에서 얻어진다.

$$P = \frac{\pi d}{l_n 2} \left[ \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right] f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (3.1)$$

여기서  $f$ 는  $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$ 이 함수관계이고 아래 관계식을 만족한다.

$$\cosh \left[ \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \frac{l_n 2}{f} \right] = 12 \exp \frac{l_n 2}{f} \quad (3.2)$$

그리고  $R_{AB,CD}$ 와  $R_{BC,DA}$ 는 다음과 같이 각각 정의된다. 즉  $A, B, C, D$ 는 임의의 모양에 있어서 그 주위를 차례대로 배열되어 있는 점들을 말한다(그림 3-1 참조).  $R_{AB,CD}$ 는  $\frac{V_D - V_C}{I_{AB}}$ 로 정의되며  $V_D$ 와  $V_C$ 는 각



그림 3.1 주위에 4개의 접합점  $A, B, C, D$ 를 가진 임의의 시편

Fig. 3.1 an Arbitrary sample with four contact points  $A, B, C, D$  on the periphery.

각  $D$ 와  $C$ 점에 있어서 전압을 뜻하고 또  $I_{AB}$ 는  $A$ 와  $B$ 점 사이의 전류이다. 같은 방법으로  $R_{BC,DA}$ ,  $R_{BD,AC}$  등을 나타낼 수 있다. 또  $d$ 는 측정물의 두께를 말한다

Hall 효과는 자장이 실리콘 측정물에 수직으로 인가될 때 나타난다. 즉 아래 그림 (3.2)과 같이  $P$ 형 Silicon 측정물이 주어질 때 Hall 계수  $R_H$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$R_H = \frac{1}{q\rho} \quad (3.3)$$

$$= \frac{E_y}{Z_x B_z} \quad (3.4)$$

여기서  $E_y$ 는  $y$ 방향의 전장,  $B_z$ 는  $z$ 방향의 자장의 세기이며  $J_x$ 는  $x$ 방향의 전류밀도를 나타낸다. 만일 식 (3.4)를  $x$ 방향으로 흐르는 전류  $I_x$ 로 표현하려면  $R_H$ 는 아래와 같이 된다.

$$R_H = \frac{V_y d}{I_x B_z} \quad (3.5)$$

임의의 모양을 가진 측정물에서

$$\Delta R_{BD,AC} = \frac{\Delta(V_C - V_A)}{I_{BD}} \text{로 정의하면 이것은 } \frac{V_y}{I_x} \text{와}$$

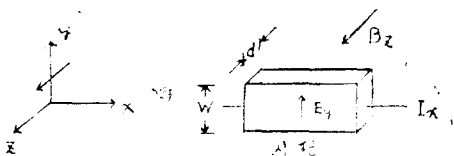


그림 3.2 Hall 효과  
Fig. 3.2 Hall effect.

같다. 그러므로 식 (3.5)는 아래와 같이 된다.

$$R_H = \frac{d}{B} \Delta R_{BD,AC} \quad (3.6)$$

위 유도식에서 캐리어가 hole과 전자라면 R.A. Smith에 의하여 아래와 같이 Hall 계수가 주어진다.

$$R_H = -\frac{1}{q} \frac{\gamma_e b^2 n - \gamma_n p}{b_n + p} \quad (3.7)$$

여기서  $\gamma_e = \frac{\mu_{H_e}}{\mu_{ce}}$ ,  $\gamma_n = \frac{\mu_{H_n}}{\mu_{cn}}$ 이며  $b = \frac{\mu_e}{\mu_n}$ 이다. 또  $\mu_{H_e}$ 와  $\mu_{ce}$ 는 각각 전자의 Hall 및 도전 mobility이고,  $\mu_{H_n}$ 와  $\mu_{cn}$ 는 정공의 Hall 및 도전 mobility이다. 실온에서는 격자산란이 우세함으로

$$\gamma_e = \gamma_n = \gamma = \frac{3\pi}{8} \approx 1.18$$

로 되고 식 (3.7)은 아래와 같이 요약된다.

$$R_H = \frac{1.18}{q} \frac{p - b^2 n}{(p + bn)^2} \quad (3.8)$$

평형상태에서는 양 캐리어 농도  $n$ 과  $p$ 의 곱은 언제나 아래와 같이 주어진다.

$$np = n_i^2 = N_C N_V \text{Exp}(E_g/KT) \quad (3.9)$$

이 식에서  $N_C$ 와  $N_V$ 는 각각 전도대와 가전자대의 전자와 정공의 실효농도이다.  $E_g$ 는 에너지 금지 대폭이고  $T$ 는 절대온도이며  $K$ 는 Boltzman 상수이다.

실験이 14°C에서 행해졌으므로 의인성 캐리어 농도는  $n_i = 6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 이고 또 전도율은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = q(n\mu_e + p\mu_n) = q\mu_n(p + b_n) \quad (3.11)$$

식 (3-9), (3-10), (3-11)과 Van der Pauw 방법에서 얻은  $\rho$ 와  $R_H$ 를 사용하여 4개의 미지수를 가진 3개의 방정식을 동시에 연다. 그러나 정공 mobility는 비록 radiation 손상을 입는다 할지라도 비교적 일정함으로 미지수는 3개로 된다.

만일 측정 실리콘 시편이 강한  $p$ 형 또는  $n$ 형일 때 이들 각종 계산은 쉽게 행하여진다. 즉  $p$ 형에서는 전자가 무시됨으로 아래와 같이 각각의 식이 간단하게 된다.

$$\frac{1}{\rho} = q p \mu_h$$

$$R_H = \frac{1.18}{q p}$$

$$\mu_{nh} = \frac{R_H}{\rho} = 1.18 \mu_h$$

그러므로  $\mu_h$ ,  $p$ ,  $n$ 은 각각 다음과 같이 구해진다.

$$\mu_h = \frac{R_H}{1.18 \rho} \quad (3.12)$$

$$p = \frac{1.18}{q R_H} \quad (3.13)$$

$$n = \frac{(6 \times 10^9)^2}{p} \dots\dots\dots (3-14)$$

또 동일한 방법으로  $n$ 형의 특성을 구할 수 있다.

$$\mu_e = \frac{R_H}{1.18\rho} \dots\dots\dots (3-15)$$

$$n = \frac{1.18}{qR_H} \dots\dots\dots (3-16)$$

$$p = \frac{(6 \times 10^9)^2}{n} \dots\dots\dots (3-17)$$

캐리어 수명은 단색광의 pulse를 시편에 비출때 일어나는 지수함수적인 도전수 감소(exponential decay) 곡선을 측정하여 구한다.

4. 실험방법

radiation 손상을 조사하기 위한 실험절차는 아래와 같이 행하여졌다.

(1) 시편제조 (2) radiation (3) carrier수명, 저항률 및 Hall효과 측정.

4-1. 시편제조

실리콘 시편의 크기는 약 0.546(cm) × 0.546(cm)이며 Trichlorethylene, Acetone과 DI물로써 깨끗하게 씻고 CP4 또는 실리콘 연마액으로 표면처리 되었다. 접촉부분은 silver paste를 사용하여 만들어졌다.

즉 시편을 세척 건조한 후 그림 (4.1)과 같이 마운

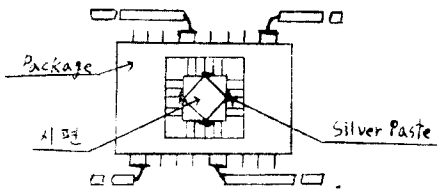


그림 4.1 Package에 mount된 시편  
Fig. 4.1 A mounted sample on the package.

트(mount) 한 다음 silver paste로 접촉부위를 만드는 동시에 package와 고정시킨다. 이 방법은 여러가지 접촉(contact) 방법중 가장 결과가 좋으나 irradiation을 강하게 하면 시편에 약간 손상을 입는다. 그러나 irradiation을 한 후 다시 silver paste로 새로운 접촉부위를 만들면 이것은 보완된다.

(2) radiation과정

radiation 발생장치는 Van der Graff 전자 가속기를 사용했으며 1 MeV의 에너지가 본 연구를 위해 사용되었다. radiation을 할 때 각 시편들은 그림 (4.2)와 같이 1.27cm두께의 강판뒤에 놓여졌다.

이때 온도 조절을 하지 않았으므로 약 100°C정도 증가되었다. 그림 (4.2)는 이 실험과정을 잘 보여주고

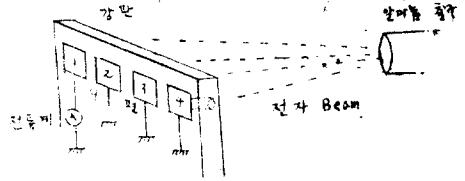


그림 4.2 Radiation 장치도  
Fig. 4.2 Radiation apparatus.

있다.

(3) 측 정

그림 (4.3)과 같이 carrier 수명을 측정하기 위한 장치가 설치되었다. pulse light source로는 General Radio Company 1531-A Strobotac이며 Hewlett-Packard 130-C 오실로스코프가 전도성 감소(conductivity decay)를 보기 위하여 사용되었다.

저항률 및 Hall전압 측정을 위해서 시편은 자극(magnetic pole) 사이에 둔다.  $R_{AB,CD}$ ,  $R_{BC,DA}$ 는 저항률 계산을 위해 측정되었으며 mobility 측정을 하기 위하여  $\Delta R_{BD,AC}$ 를 재었다.

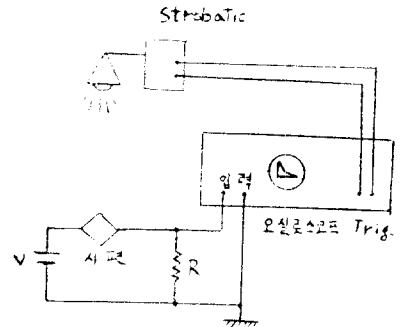


그림 4.3 캐리어 수명 측정도  
Fig. 4.3 Carrier life time measurement set up.

$n$ 형 실리콘 시편은 고저항률이고 접촉부위가 정류 현상을 나타냄으로 전압계의 입력저항은 매우 커야 한다.

간혹 60Hz의 교류잡음(noise)이 시편, 전선 및 측정 기구에 칩사리 영향을 줌으로 모든 측정기구에 대한 공동 접지가 필요하다.

5. 실험결과

1 MeV로 손상을 입은 실리콘 시편은 저항률, carrier mobility 및 수명에 변화가 본 실험에서 있음을 보여준다.

정공 mobility는 별로 변하지 아니 했으나 전자 mobility는 꽤 변화가 있었음을 알 수 있고, 정공이나 전자의 수명은 다같이 약간 변화됨을 볼 수 있다.

이 연구에 사용된 시편의 종류는 각각 아래와 같다.

- 1)  $n$ -형,  $1,000\Omega\text{-cm}$ , phosphorous doped, 두께 20mil, float-zone 실리콘
- 2)  $n$ -형,  $60\Omega\text{-cm}$ , phosphorous doped, 두께 15 mil, float-zone 실리콘
- 3)  $p$ -형,  $1,000\Omega\text{-cm}$ , Boron doped, 두께 30mil, float-zone 실리콘
- 4)  $p$ -형,  $0.4\Omega\text{-cm}$ , Boron doped, 두께 15mil, Czochralski, 실리콘

이들 시편에 대한 각각의 저항률, mobility, 캐리어 농도, 수명에 대한 변화가 그림 5-1부터 5-6까지 표시 되었다.

Radiation 손상 측정에 있어서 몇몇의 측정오차는 아래에 기인한다.

a) 접촉부분이 충분치 못하고 시편의 바로 주위 부분에 되어 있지 아니하면 Van der Pauw 방법에 의한 저항률과 Hall계수 측정에 오차가 생긴다.

b) 접촉배치(contact placement)으로 인한 자기저항과 오프셋(offset) 전압도 역방향 자장으로 보상이 아니하면 오차의 원인이 될 수 있다.

c) radiation 동안 시편이나 package의 누설(leakage), 항복(breakdown)과 2차 전자들은 radiation flux 전류 읽기에 오차를 가져오게 한다. 이 오차는 Faraday cup을 이용하면 어느 정도 줄일 수 있으며 본 실험에서 얻어진 자료의 절반은 이를 이용했다.

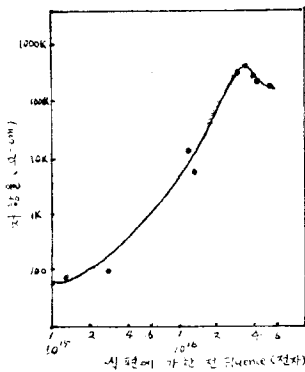


그림 5.1  $n$ 형  $60\Omega\text{-cm}$  Float-Zone 실리콘의 1MeV Fluence의 대한 저항율 변화

Fig. 5.1 Resistivity vs total fluence of 1 MeV electrons for  $n$  type  $60\Omega\text{-cm}$  float-zone silicon.

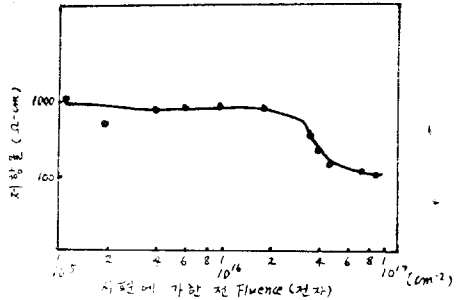


그림 5.2  $p$ 형 Float-Zone 실리콘의 1MeV fluence에 기인한 저항율 변화

Fig. 5.2 Resistivity vs total fluence of 1MeV electrons for  $p$  type float-zone silicon.

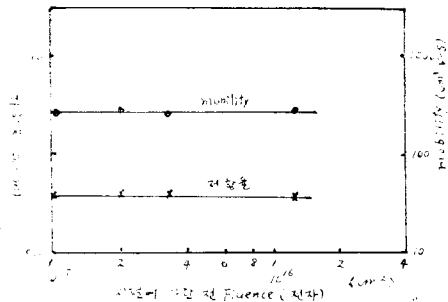


그림 5.3  $p$ 형  $0.4\Omega\text{-cm}$  Czochralski 실리콘의 1MeV fluence에 대한 저항율 및 hall mobility 변화

Fig. 5.3 Resistivity and hall mobility vs total fluence of 1MeV electrons for  $p$ -type  $0.4\Omega\text{-cm}$  czochralski silicon.

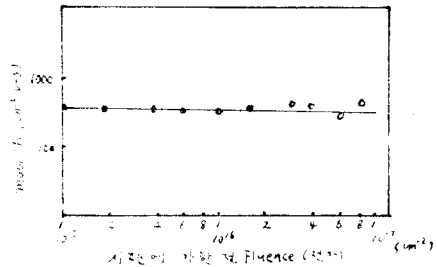


그림 5.4  $p$ 형 Float-Zone 실리콘의 1MeV fluence에 대한 정공 mobility 변화

Fig. 5.4 Hole mobility vs total fluence of 1MeV electrons for  $p$  type float-zone silicon.

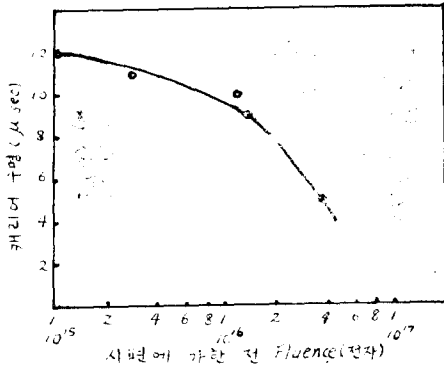


그림 5.5 n형 60Ω-cm Float-Zone 실리콘의 1MeV fluence에 대한 소수캐리어 수명 변화  
 Fig. 5.5 Minority carrier lifetime vs total fluence of 1MeV electrons for n type 60Ω-cm float-zone silicon.

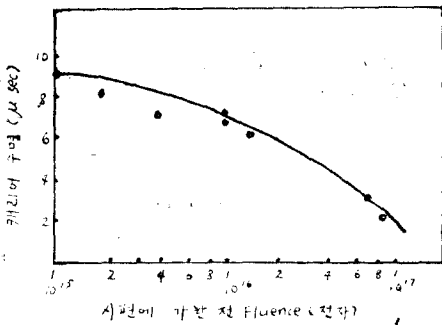


그림 5.6 p-형 1,000Ω-cm float-zone 실리콘의 1MeV fluence에 대한 소수캐리어 수명 변화  
 Fig. 5.6 Minority carrier lifetime vs total fluence of 1MeV electrons for p type 1,000Ω-cm float-zone silicon.

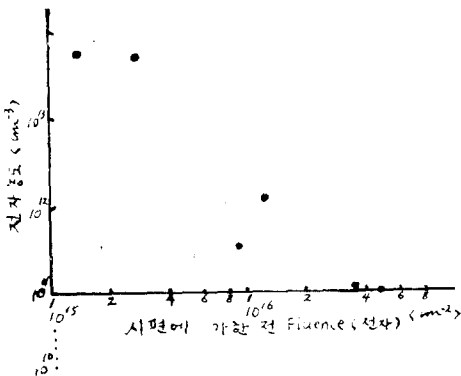


그림 5.7 n형 60Ω-cm,  $6.7 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ , Float-Zone 실리콘의 1MeV fluence에 대한 전자농도 변화  
 Fig. 5.7 Electron concentration vs total fluence of 1MeV for n-type 60Ω-cm,  $6.7 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ , float-zone silicon.

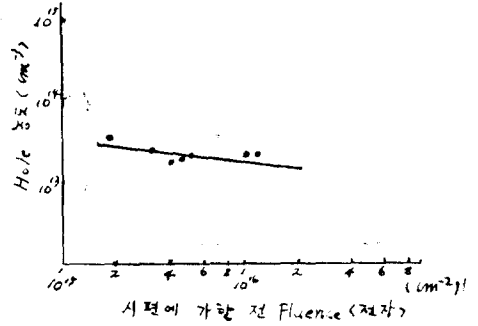


그림 5.8 p형 1,000Ω-cm,  $1.8 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ , float-zone 실리콘의 1MeV fluence에 대한 정공 농도 변화  
 Fig. 5.8 Hole concentration vs total fluence of 1MeV fluence for p type 1,000Ω-cm,  $1.8 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$  float-zone silicon.

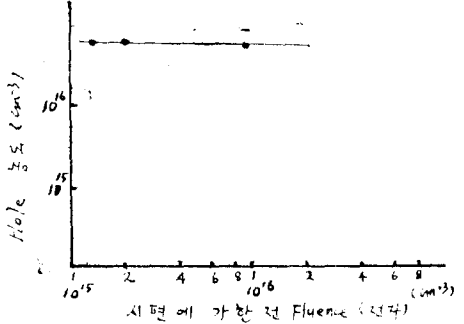


그림 5.9 P형 0.4Ω-cm,  $7.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , Czochralski 실리콘의 1MeV fluence에 대한 정공 농도 변화  
 Fig. 5.9 Hole concentration vs total fluence of 1MeV fluence for P type 0.4 Ω-cm,  $7.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , Czochralski silicon.

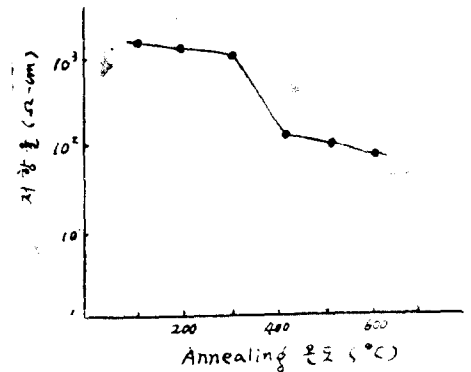


그림 5.10 n형 60Ω-cm Float-Zone 실리콘(1MeV Fluence 손상)에 대한 Annealing 온도에 따른 저항률 변화  
 Fig. 5.10 Room-temperature resistivity of n-type Float-Zone silicon(1MeV fluence damage) as a function of annealing temperature.

6. 結 論

본 논문에서 1 MeV electron radiation에 의한 실리콘의 특성변화를 조사하였다. 그 결과, 약  $3 \times 10^{16}$  전자/cm<sup>2</sup>의 Fluence에 대한 p형 실리콘에 있어서의 주입 효과는 약  $10^{14}$ cm<sup>-3</sup>에 이르렀었다. 또 n형 실리콘에 있어서는 약  $10^{15}$  전자/cm<sup>2</sup> Fluence에 대해  $10^{13}$ cm<sup>-3</sup> 정도의 주입 효과를 나타내 있으나 약  $10^{16}$  전자/cm<sup>2</sup> 이상의 Fluence에 대해서는 거의 증성(intrinsic)의 실리콘에 가까워졌다. 또 전자의 mobility는 50% 정도 쯤 낮아졌거나 정공의 mobility는 별로 변하지 않았다. n형과 p형의 각 carrier수명은 약간 변함을 보여주고 있으며, p형에 있어서는 거의 안정상태의 손상에 이르러는 것을 보여주고 있다.

위의 실험을 통하여 p-n접합형 태양전지를 만들려면 n<sup>+</sup>층이 radiation손상에 기인한 역주입 효과를 막기 위해서는 적어도  $10^{16}$ cm<sup>-3</sup> 이상이 되어야 됨을 유추할 수 있다.

參 考 文 獻

1. Van der Pauw, L.J., "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape," *Philips Research Reports* Eindhoven, Netherlands, vol.13, No.1, (1958).
2. Van der Pauw, L.J., "A Method Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary shape," *Philips Technical Review*, vol.20, No.8, (1958/59).
3. Brown, W.L., Augustyniak, W.M., and Waite, T.R., *F. Applied Physics*, vol. 30, pp. 1258,

- (1959).
4. Wertheim, G.K., *Physical Review*, vol. 115, No.3, p.568, (1959).
5. Corbett, J.W., and Bourgoin J.C., "Defect creation in semiconductors", *Point Defects in Solids*, edited by Crawford, J.H., and Slifkin, L.M.vol.2, Semiconductor and Molecular Crystals, Plenum Press, New York, (1975).
6. Gerasimenko, N.N., Dvurechenskii, A.Z., Panov, V.I., and Smirnov, L.S., *Soviet Physics Semiconductor*, vol.5, p. 1439 (1972)
7. Corbett, J.W., and Watkins, C.D., *Physical Review*, vol. 138, p. A555 (1965).
8. Tauke, R.V., and Faraday, B.J., "Reverse annealing of conductivity in electron irradiated n-type silicon," *Lattice Defects in Semiconductors*, edited by Hasiguti, R.R., University of Tokyo Press, The Pennsylvania State University Press (1968).
9. Watkins, C.D., and Corbett, J.W., *Physical Review*, vol. 138, No. 2, p. A543 (1965).
10. Corbett, J.W., Watkins, C.D., and Mcdonand, R.S., *Physical Review*, vol. 138, No. 2, p. A543 (1965).
11. Wertheim, G.K., *Physical Review*, vol. 110, No. 3, p. 1272 (1958).
12. Hill, D.E. *Physical Review*, vol. 115, No. 3., p. 568 (1959).
13. Smith, R.A., *Semiconductor*, Cambridge, University Press(1961).