

с большой подвижностью при очень низких температурах. Так, например, в германии, содержащем доноры и акцепторы (при концентрациях $< 10^{15}$ см⁻³, когда еще не проявляется так называемая проводимость в примесной зоне, ср. гл. IV), при гелиевых температурах концентрация подвижных электронов или, соответственно, дырок в зонах ничтожно мала, так как практически все они локализованы на примесных атомах. Однако и в этом случае все же наблюдается очень малая электропроводность, которая, по-видимому, обусловлена прыжковым механизмом.

§ 9. Примесные атомы

Кристалл, в котором все узлы решетки заполнены только атомами данного вещества и решетка которого безгранично простирается во всех направлениях, мы будем называть идеальным кристаллом. Однако все реальные кристаллы имеют различные несовершенства, искажающие строгую периодичность кристаллической решетки.

Исследование особенностей дифракции рентгеновских лучей показывает, что в реальных кристаллах правильное расположение атомов в решетке сохраняется лишь в пределах небольших областей с линейными размерами $\sim 0,1 \div 1$ мкм. Сами же эти области слегка разориентированы друг относительно друга (повернуты на малые углы), образуя так называемую мозаичную структуру.

Другим типом несовершенств являются примесные атомы. Последние могут быть в решетке кристалла в двух состояниях: либо занимать узлы решетки, замещая некоторые атомы основного вещества кристалла (твердый раствор замещения), либо внедряться между узлами решетки (твердый раствор внедрения). В обоих случаях каждая примесь характеризуется определенной максимальной растворимостью, т. е. максимальной концентрацией примесных атомов, которую можно создать в решетке при данной температуре при термодинамическом равновесии. Отметим также, что оба типа твердых растворов сильно отличаются по величине коэффициентов диффузии примесей: как правило, при одной и той же температуре коэффициенты диффузии междуузельных атомов на несколько порядков больше, чем коэффициенты диффузии узельных атомов.

Несовершенствами в реальных кристаллах являются также пустые узлы решетки или вакансии, линейные дислокации и винтовые дислокации (см. ниже). Указанные несовершенства могут создавать дополнительные уровни энергии электронов, которые влияют на многие физические процессы в полупроводниках.

Рассмотрим сначала поведение примесных атомов. Наиболее простой и ясный случай мы имеем для примесей элементов III и V групп периодической системы в полупроводниках подгруппы IVB

(кремний, германий). Такие примеси образуют твердый раствор замещения. На это, в частности, указывают очень малые значения их коэффициентов диффузии.

Атом любого элемента V группы имеет 5 валентных электронов, и, соответственно, его ионный остаток несет положительный заряд $+5e$. Однако для образования тетраэдрических валентных связей в решетке типа алмаза необходимо только 4 электрона. Поэтому при замене атома основной решетки на атом примеси мы получим один «лишний» электрон. Последний будет двигаться в поле ионного остатка и остальных валентных электронов, т. е. в поле эффективного заряда $+e$, образуя систему, подобную атому водорода (рис. 2.18, а). Этот дополнительный электрон может быть

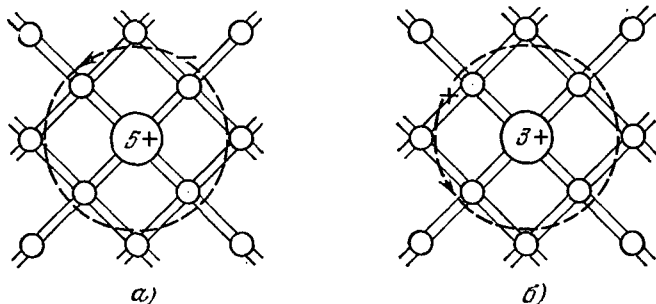


Рис. 2.18. Узельный атом элемента V группы (а) и III группы (б) в решетке типа алмаза.

отщеплен от своего узла решетки под действием тепловых колебаний, освещения и т. п., и тогда он превратится в электрон проводимости. При этом образования свободной положительной дырки (как в случае разрыва связей в собственном полупроводнике) не будет. Из сказанного видно, что примеси элементов V группы в полупроводниках с решеткой алмаза являются донорами.

В случае узельного атома элемента III группы (B, Al и др.) имеется всего 3 валентных электрона, т. е. не хватает одного электрона для завершения валентных связей. Этот недостающий электрон может быть заимствован из числа соседних электронов связи. При этом образуется вакантное место среди соседних электронов связи, или положительная дырка, которая окажется в поле заряда ионного остатка ($+3e$) и четырех электронов связи ($-4e$), т. е. в поле эффективного заряда $-e$ (рис. 2.18, б). Так как в образовавшуюся вакансию могут переходить другие электроны связи, то дырка будет двигаться вокруг примесного центра, и мы опять получим водородоподобную систему, но только с неподвижным отрицательным зарядом и подвижным положительным зарядом.

Под влиянием теплового движения, освещения и иных внешних воздействий в образовавшуюся вакансию могут быть заброшены

более удаленные электроны связи. Тогда вместо дырки, связанной с данным примесным центром, появится дырка в другом месте, и эта дырка, вследствие последовательного заброса в нее других электронов связи, будет перемещаться в кристалле. Этот процесс аналогичен отрыву связанного электрона от донора V группы и может быть назван освобождением связанной дырки и переводом ее в свободное состояние. Образование же электрона проводимости при этом не происходит. Из сказанного видно, что атомы элементов III группы в решетке типа алмаза являются акцепторами.

Примесные центры, которые могут отдавать или, соответственно, принимать только один электрон и, следовательно, находиться только в двух различных зарядных состояниях, мы будем в дальнейшем называть простыми. Из сказанного выше следует, что простой донор есть такой примесный центр, с которым при завершенных валентных связях связан один электрон. И, аналогично, простой акцептор есть такой примесный центр, с которым при завершенных валентных связях связана одна дырка.

Простые доноры можно охарактеризовать заданием наинизшего уровня энергии E_t неотщепленного электрона (основное состояние). Аналогично, для простого акцептора можно задать один уровень энергии захваченного электрона. Такие уровни, однако, в отличие от уровней электронов проводимости, являются локальными, так как электроны, их занимающие, расположены в непосредственной близости от примесных центров (рис. 2.19). Энергия ионизации донора \mathcal{I}_d на этой диаграмме равна $(E_c - E_t)$. Аналогично, энергия, необходимая для заброса электрона из валентной зоны на акцептор (или, другими словами, энергия отрыва связанной дырки от акцептора \mathcal{I}_a), равна $(E_t - E_v)$.

Энергию ионизации примесных атомов в кристалле можно экспериментально определить либо из температурной зависимости постоянной Холла («термическая» энергия ионизации), либо из спектральных зависимостей коэффициента поглощения света и фотопроводимости («оптическая» энергия ионизации).

Значения энергии ионизации атомов III и V групп в германии и кремнии, определенные из оптических измерений при гелиевых температурах, приведены в таблице 2.1. Энергии ионизации в германии мало отличаются друг от друга и близки к 0,01 эВ. Этот результат хорошо объясняется в теории «водородоподобных» примесных атомов, которую мы рассмотрим в гл. IV. Вследствие малой энергии ионизации атомы этих элементов в германии практически

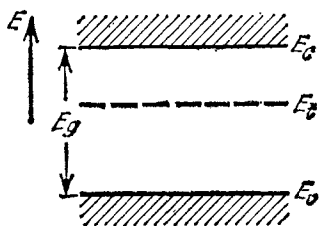


Рис. 2.19. Уровни энергии электронов в кристалле при наличии простых доноров или акцепторов.

Таблица 2.1

Энергия ионизации (в миллиэлектронвольтах) атомов элементов III и V групп в основном состоянии в германии и кремнии *)

| Элемент | Ge | Si | Тип | Элемент | Ge | Si | Тип |
|---------|------|------|---|---------|------|------|--|
| B | 10,6 | 44,3 | Акцепторы, $\mathcal{E}_a = E_f - E_v$ | P | 12,7 | 45,3 | Доноры, $\mathcal{E}_d = E_c - E_t$ |
| Al | 10,9 | 68,4 | | As | 14,0 | 53,5 | |
| Ga | 11,1 | 72,3 | | Sb | 10,2 | 42,5 | |
| In | 11,7 | 155 | | Bi | 12,7 | 71,0 | |
| Tl | 13,1 | — | | | | | |

*) Обзор Ш. М. Коган, Т. М. Лифшиц, phys, stat. sol. (a) 39, 11 (1977).

полностью ионизованы, уже начиная с температур $\sim 10\text{K}$ и выше. Энергии ионизации этих элементов в кремнии, особенно акцепторов III группы, отличаются значительно сильнее. Однако и здесь (за исключением In) энергия их ионизации невелика, и поэтому при температурах, близких к комнатным (и выше), атомы этих элементов тоже ионизованы почти полностью. С другой стороны, растворимость большинства элементов III и V групп (кроме Bi и Tl) в германии и кремнии очень велика (например, для In, Ga, P в германии она приближается к 10^{21} атомов/ см^3). Поэтому, вводя элементы III и V групп в германий и кремний, можно в широких пределах менять концентрацию электронов и дырок и, соответственно, электропроводность. Подобные примеси, создающие мелкие уровни энергии и способные входить в решетку полупроводника в больших концентрациях, мы в дальнейшем будем называть *легирующими* примесями.

Если примесные атомы принадлежат группе периодической системы, которая отличается больше нежели на единицу от группы основного вещества полупроводника, то система локальных уровней энергии оказывается сложнее. При этом, во-первых, появляются два или несколько разных уровней энергии для одного и того же атома. И, во-вторых, возникают глубокие уровни энергии.

На рис. 2.20 в качестве примера приведены примесные уровни энергии в германии, который изучен наиболее подробно. Остановимся на смысле этой диаграммы.

Рассмотрим, например, медь, которая создает в германии три акцепторных уровня, удаленных на 0,04 и 0,33 эВ от верха валентной зоны и на 0,26 эВ от дна зоны проводимости. Это значит, что атом меди может присоединить к себе три электрона. Присоединение первого электрона (из числа электронов, образующих валентные связи в кристалле) требует наименьшей энергии $E_1 - E_v = 0,04$ эВ. При этом атом меди превращается

в отрицательный ион Cu^- и одновременно образуется подвижная положительная дырка. Поэтому мы можем также сказать, что этот электронный переход есть отрыв связанной дырки от акцептора, на что необходима энергия ионизации 0,04 эВ. Для отрыва захваченного электрона от иона Cu^- и перевода его в полвижное состояние необходима наименьшая энергия $0,79 - 0,04 = 0,75$ эВ, где 0,79 эВ есть ширина запрещенной зоны германия (при 0К). Аналогично, энергия $E_2 - E_v = 0,33$ эВ на этой диаграмме есть приращение энергии центра при присоединении к иону Cu^- второго электрона (из числа электронов связи) и превращении его в ион Cu^{2-} . При этом среди электронов связи (в валентной зоне) образуется вторая

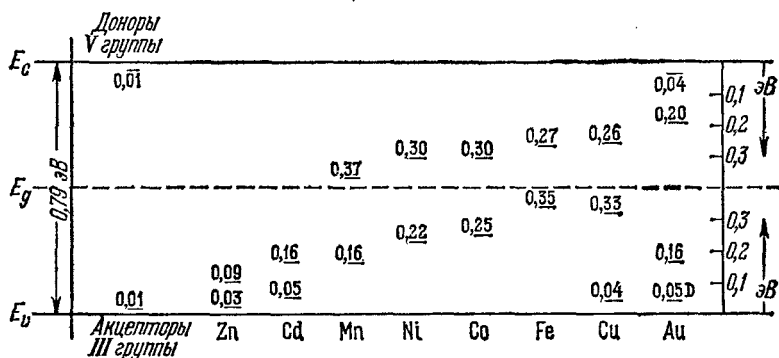


Рис. 2.20. Энергетические уровни некоторых примесей в германии при температуре абсолютного нуля. Все уровни — акцепторные, за исключением наименьшего уровня золота.

подвижная дырка, и мы можем сказать, что энергия 0,33 эВ есть энергия отрыва второй дырки, связанной с ионом Cu^- . Энергия отрыва электрона от иона Cu^{2-} есть $0,79 - 0,33 = 0,46$ эВ. И, наконец, энергия присоединения третьего электрона, теперь уже к иону Cu^{2-} (или, что то же, энергия отрыва третьей дырки), равна $E_3 - E_v = 0,79 - 0,26 = 0,53$ эВ. При этом образуется ион Cu^{3-} . Энергия отрыва захваченного третьего электрона есть $E_c - E_3 = 0,26$ эВ. Таким образом, узельные атомы меди в германии являются тройными акцепторами и могут существовать в четырех зарядных состояниях: Cu^0 , Cu^- , Cu^{2-} и Cu^{3-} .

Число различных локальных уровней энергии для узельных примесных атомов в германии в ряде случаев согласуется с ожидаемым на основании электронной структуры атома и тетраэдрического характера валентных связей в германии. Рассмотрим, например, элементы II группы Zn и Cd. Их атомы имеют по два валентных электрона: $(4s)^2$ и, соответственно, $(5s)^2$. Однако для образования завершающих тетраэдрических связей в германии необходимо четыре электрона. Недосток двух электронов приводит к образованию

двух дырок, связанных с этими атомами, и поэтому они являются двойными акцепторами.

Элементы Mn (VII группа) и Fe, Co, Ni (VIII группа) все имеют на самой внешней оболочке по два электрона $(4s)^2$. По-видимому, именно эта пара электронов и участвует в образовании валентных связей. Но тогда опять для завершения валентных связей не хватает двух электронов, и атомы этих элементов тоже являются двойными акцепторами.

Элементы I группы Cu, Ag и Au имеют по одному валентному электрону: $(4s)$, $(5s)$ и $(6s)$. Поэтому при узельном положении этих атомов с ними связаны три дырки, и они являются тройными акцепторами. Однако у Au обнаруживается еще и донорный уровень, связанный с возможностью отщепления валентного электрона.

Рассмотрим, наконец, еще пример Te (VI группа). Он имеет шесть валентных электронов $(5s)^2 (5p)^4$, в то время как для завершения валентных связей их необходимо только четыре. В соответствии с этим узельные атомы теллура создают в германии два донорных уровня.

§ 10. Вакансии и междоузельные атомы

Нарушения правильной периодичности кристалла вызывают не только атомы примесей, но и собственно структурные дефекты, т. е. различные неправильности в расположении атомов основного вещества кристалла. Такие структурные дефекты, как и атомы примесей, создают в отдельных узлах решетки нарушения правильного чередования химических связей, что может приводить к появлению в запрещенной зоне локальных уровней энергии.

Простейшим типом структурных дефектов являются вакансии (дефекты по Шоттки), которые представляют собой просто пустые узлы решетки. Они схематически показаны на примере решетки соединения типа АВ на рис. 2.21, а. Здесь большие кружки изображают атомы А, малые кружки — атомы В. Вакансии могут быть как в простой решетке А, так и в простой решетке В. Процесс их образования можно представить как переход сначала одного из приповерхностных атомов на саму поверхность кристалла. В образовавшуюся таким образом приповерхностную вакансию тепловым движением может быть заброшен один из более глубоких атомов, отчего возникнет вакансия, более удаленная от поверхности, и т. д. С помощью такого процесса, который можно рассматривать как диффузию вакансий с поверхности в глубь кристалла, вакансии могут образоваться в любом месте кристалла.

Другой тип дефекта, тоже образованный смещением атомов решетки, получается, если смещенный атом остается в непосредственной близости от своего узла, так что дефект состоит из вакансии