

Для полупроводника p -типа с акцепторами, частично компенсированными донорами, мы получили бы

$$\frac{p(N_d + p)}{N_a - N_d - p} = p_1(T), \quad (17.6)$$

где $p_1(T)$ дается формулой (9.13). В частности, при низких температурах концентрация дырок выражается формулой, аналогичной (17.3):

$$p = \frac{g_1}{g_0} \frac{N_a - N_d}{N_d} N_v \exp\left(-\frac{\mathcal{I}_a}{kT}\right). \quad (17.7)$$

Здесь $\mathcal{I}_a = E_a - E_v$ есть энергия ионизации акцептора (энергия отщепления дырки от него). При очень низких температурах уровень Ферми стремится к уровню энергии основной примеси, т. е. к E_a .

Рассуждая, как и выше, легко найти температурную зависимость концентрации электронов (дырок) для двух других возможных случаев: частично компенсированных акцепторов в полупроводнике n -типа и частично компенсированных доноров в полупроводнике p -типа.

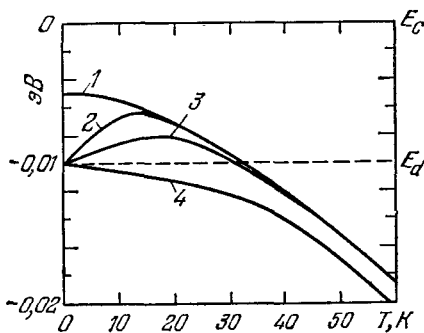


Рис. 5.12. Зависимость уровня Ферми от температуры в германии с частично компенсированными донорами V группы для тех же образцов, что на рис. 5.11.

§ 18. Определение энергетических уровней примесных атомов

Результаты предыдущего параграфа лежат в основе важного метода определения локальных энергетических уровней, создаваемых примесными атомами и структурными дефектами. Для этого изготавливают образцы, содержащие исследуемую примесь и, кроме того, компенсирующую примесь, концентрацию последней подбирают так, чтобы исследуемый уровень энергии был компенсирован частично. В этом случае при достаточном понижении температуры уровень Ферми располагается на частично компенсированном уровне (ср. рис. 5.12), а зависимость концентрации основных носителей от температуры в координатах $\ln(nT^{-3/2})$ и $1/T$ описывается прямой линией, наклон которой дает энергию ионизации.

Подобным образом можно исследовать и многозарядные центры. Рассмотрим возможные при этом случаи.

а. Многозарядные акцепторы в полупроводнике n -типа. Создаваемые ими энергетические уровни $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots, E_M$ здесь и везде в дальнейшем мы будем нумеровать в порядке следования уровней от валентной зоны к зоне прово-

димости. В образце содержатся еще легко ионизируемые компенсирующие доноры с концентрацией N_d . Последняя такова, что

$$(j-1)N_a < N_d < jN_a. \quad (18.1)$$

Это значит, что при температуре абсолютного нуля N_d электронов-доноров полностью заселяют все $(j-1)$ нижних акцепторных уровней и лишь частично за-

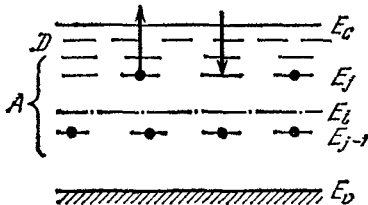


Рис. 5.13. Частично компенсированные многозарядные акцепторы. Полупроводник n -типа.

полняют уровень j . Положим, далее, что частично компенсированный j -й уровень лежит выше, чем середина запрещенной зоны E_i . Тогда при низких температурах мы будем иметь некоторую концентрацию электронов в зоне проводимости за счет теплового возбуждения электронов с уровня j , образования же дырок практически происходить не будет, и мы будем иметь полупроводник n -типа. Такой случай изображен на рис. 5.13. В этом случае в некоторой области пониженных температур (области примесной проводимости) мы будем иметь в качестве положительных частиц только ионизованные доноры, а в качестве отрицательных — электроны в зоне проводимости и отрицательно заряженные акцепторы. Условие нейтральности будет иметь вид

$$N_d = n + N_a \sum_{j=1}^M j f^{(j)}. \quad (18.2)$$

где $f^{(j)}$ в общем случае выражается формулой (11.8).

Задачу можно существенно упростить, если рассматривать лишь такую область температур, где возбуждение электронов происходит только с частично компенсированного уровня j . Это значит, что акцепторные центры практически будут находиться только в двух различных зарядных состояниях $(j-1)$ и j , и поэтому условие нормировки (11.5) примет простой вид:

$$f^{(j-1)} + f^{(j)} = 1. \quad (18.3)$$

Отсюда и из формулы (12.1) следует, что

$$f^{(j)} = \frac{1}{1 + \frac{g_{j-1}}{g_j} \exp \frac{E_j - F}{kT}}, \quad f^{(j-1)} = \frac{1}{1 + \frac{g_j}{g_{j-1}} \exp \frac{F - E_j}{kT}}. \quad (18.4)$$

Условие нейтральности (18.2) в этом случае принимает простой вид:

$$N_d = n + (j-1) N_a f^{(j-1)} + j N_a f^{(j)},$$

или, с учетом (18.3),

$$j N_a - N_d + n = N_a f^{(j-1)} = \frac{N_a}{1 + \frac{g_j}{g_{j-1}} \exp \frac{F - E_j}{kT}}. \quad (18.5)$$

Поэтому, поступая, как в § 17, и используя соотношение

$$\exp \frac{F - E_j}{kT} = \frac{n}{N_c} \exp \frac{\mathcal{E}_j}{kT},$$

где $\mathcal{I}_j = E_c - E_j$ есть энергия отрыва электрона с уровня j , мы можем представить соотношение (18.5) в виде

$$\frac{n(jN_a - N_d + n)}{N_d - (j-1)N_a - n} = n_j(T). \quad (18.6)$$

Здесь введено обозначение

$$n_j(T) = \frac{g_{j-1}}{g_j} N_c \exp\left(-\frac{\mathcal{I}_j}{kT}\right). \quad (18.7)$$

Мы получили соотношение того же типа, что и (17.2). В частности, при достаточно низких температурах, когда $n \ll (jN_a - N_d)$ и $n \ll N_d - (j-1)N_a$, (18.6) дает

$$\frac{N_d - (j-1)N_a}{jN_a - N_d} n_j(T). \quad (18.8)$$

б. Многочарядные акцепторы в полупроводнике p -типа. Положим теперь, что частично заселенный электронами j -й уровень лежит в нижней половине запрещенной зоны ($E_j < E_i$, рис. 5.14). Тогда в некоторой области пониженных температур мы будем иметь только заброс электронов из валентной зоны на пустые уровни j (т. е. генерацию дырок и обратные переходы), а переходов электронов с заполненных уровней j в зону проводимости практически не будет, т. е. мы будем иметь полупроводник p -типа. В тех же предположениях, что и выше, условие нейтральности в этом случае будет

$$N_d + p = (j-1)N_a f^{(j-1)} + jN_a f^{(j)},$$

или, с учетом (18.3),

$$jN_a - N_d - p = \frac{N_a}{1 + \frac{g_j}{g_{j-1}} \exp\left(\frac{F - E_j}{kT}\right)}. \quad (18.9)$$

Так как основными носителями сейчас являются дырки, то мы выразим экспоненту через концентрацию дырок p :

$$\exp\left(\frac{F - E_j}{kT}\right) = \frac{N_v}{p} \exp\left(-\frac{\mathcal{I}_j}{kT}\right),$$

где $\mathcal{I}_j = E_j - E_v$ есть энергия отщепления дырки от акцептора. Учитывая это соотношение, (18.9) можно представить в виде

$$\frac{p(N_d - (j-1)N_a + p)}{jN_a - N_d - p} = p_j(T), \quad (18.10)$$

где

$$p_j(T) = \frac{g_j}{g_{j-1}} N_v \exp\left(-\frac{\mathcal{I}_j}{kT}\right). \quad (18.11)$$

Эти выражения определяют зависимость концентрации дырок от температуры в области примесной проводимости. Если температуры достаточно низки, так что $p \ll N_d - (j-1)N_a$ и $p \ll jN_a - N_d$, то уравнение (18.10) приводит

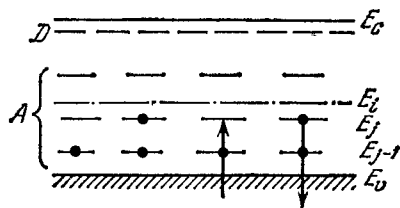


Рис. 5.14. Частично компенсированные многочарядные акцепторы. Полупроводник p -типа.

к экспоненциальной зависимости

$$p = \frac{j N_a - N_d}{N_d - (j-1) N_a} p_j(T). \quad (18.12)$$

в. Многозарядные доноры в полупроводнике n-типа. Рассмотрим теперь случай многоэлектронных доноров, частично компенсированных мелкими акцепторами, и притом таким образом, что частично заселен электронами j -й уровень (нумерация уровней, как и в случае акцепторов, производится от E_v к E_c). Для этого, очевидно, концентрации доноров и акцепторов должны удовлетворять условию

$$(M-j) N_d < N_a < (M-j+1) N_d. \quad (18.13)$$

При этом положим, что $E_j > E_i$, так что в примесной области мы будем иметь полупроводник n -типа. Тогда условие нейтральности будет

$$n + N_a = N_d \sum_{j=0}^{M-1} (M-j) f^j. \quad (18.14)$$

Рассматривая опять только такую область примесной проводимости, в которой практически представлены доноры в двух зарядных состояниях $e(M-j)$ и $e(M-j+1)$, мы можем записать уравнение (18.14) в виде

$$N_a - (M-j) N_d + n = N_d f^{j-1} = \frac{N_d}{1 + \frac{g_j}{g_{j-1}} \exp \frac{F-E_j}{kT}}. \quad (18.15)$$

Выражая опять $\exp \frac{F-E_j}{kT}$ через концентрацию электронов n (полупроводник n -типа), мы получаем из (18.15) температурную зависимость концентрации электронов:

$$\frac{n (N_a - (M-j) N_d + n)}{(M-j+1) N_d - N_a - n} = n_j(T), \quad (18.16)$$

где $n_j(T)$ выражается опять формулой (18.7). При достаточном понижении температуры (18.16) дает

$$n = \frac{(M-j+1) N_d - N_a}{N_a - (M-j) N_d} n_j(T). \quad (18.17)$$

г. Многозарядные доноры в полупроводнике p-типа. Обратимся теперь к последнему случаю, когда многоэлектронные доноры, как и в предыдущем примере, частично компенсированы мелкими акцепторами, причем опять выполняется условие (18.13), но частично заполненный электронами j -й уровень доноров лежит в нижней половине запрещенной зоны ($E_j < E_i$). В этом случае в области примесной проводимости мы будем иметь полупроводник p -типа. Считая опять, что доноры существуют только в двух зарядных состояниях, и поступая, как и раньше, получим температурную зависимость концентрации дырок:

$$\frac{p [(M-j+1) N_d - N_a + p]}{N_a - (M-j) N_d - p} = p_j(T), \quad (18.18)$$

где $p_j(T)$ дается формулой (18.11). При низких температурах (18.18) дает

$$p = \frac{N_a - (M-j) N_d}{(M-j+1) N_d - N_a} p_j(T). \quad (18.19)$$

Таким образом, в любом из рассмотренных случаев при достаточном понижении температуры зависимость концентрации основных носителей от обратной температуры становится экспоненциальной, а энергия активации в выражении под знаком экспоненты равна энергии ионизации того из уровней, который заселен носителями заряда частично.

При практическом осуществлении таких измерений готовят образцы полупроводника, содержащего кроме исследуемой примеси еще компенсирующую примесь противоположного типа (контрлегирование), и отношение концентраций примесей обоего типа варьируют от образца к образцу. Если монокристаллические образцы готовят вытягиванием затравки из расплава, то обе эти примеси вводят в расплав. При этом весьма полезно то обстоятельство, что отношение концентраций данной примеси в твердой фазе c_T и в жидкой фазе c_J у границы раздела жидкой и твердой фаз растущего кристалла, или, иначе, так называемый коэффициент распределения примеси

$$K = c_T/c_J,$$

оказывается различным для разных примесей. Это приводит к тому, что распределение разных примесей по длине слитка оказывается различным, а следовательно, вырезая пластинки из разных частей слитка, можно получить образцы с различной степенью компенсации исследуемой примеси. Варьируя концентрацию компенсирующей примеси в достаточно широких пределах, можно определить число и положение всех альтернативных уровней энергии многоэлектронных центров, а учитывая еще и тип примеси (доноры или акцепторы), необходимой для компенсации, можно установить, являются ли исследуемые уровни донорными или акцепторными.

На рис. 5.15 приведен пример определения энергетических уровней атомов цинка в германии, которые являются двойными акцепторами*). Компенсирующие мелкие доноры создавались

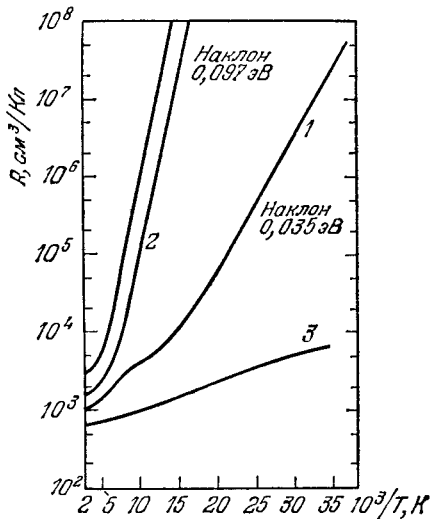


Рис. 5.15. Зависимость постоянной Холла от температуры для различных образцов германия, содержащих цинк, частично компенсированный сурьмой. 1 — $N_{Sb} < N_{Zn}$ (p -тип); 2 — $N_{Zn} < N_{Sb} < 2N_{Zn}$ (p -тип); 3 — $N_{Sb} > 2N_{Zn}$ (n -тип).

*) По данным работы W. W. Tyler, H. H. Woodbury, Phys. Rev. 102, 647 (1956).

введением сурьмы. При $N_{\text{Sb}} < N_{\text{Zn}}$ зависимость логарифма постоянной Холла от $1/T$ в области низких температур становится прямолинейной, с наклоном, соответствующим энергии ионизации нижнего уровня цинка $E_1 - E_v$. Когда концентрация компенсирующих доноров возрастает и попадает в интервал $N_{\text{Zn}} < N_{\text{Sb}} < 2N_{\text{Zn}}$, наклон прямых становится большим и соответствует энергии ионизации второго уровня цинка $E_2 - E_v$. Если концентрация доноров делается еще больше ($N_{\text{Sb}} > 2N_{\text{Zn}}$), образцы становятся электронными (а не дырочными), концентрация основных носителей (электронов) определяется теперь уже возбуждением с избыточных атомов сурьмы и ее зависимость от температуры становится слабой.

Отметим в заключение, что в исследованиях такого рода часто измеряют не концентрацию основных носителей (постоянную Холла), а удельное сопротивление, что экспериментально проще. Так как в частично компенсированных полупроводниках подвижность носителей заряда зависит от температуры гораздо слабее, чем их концентрация, то это приводит лишь к небольшой ошибке, которой часто можно пренебречь.