

тому, как это имеет место в кристаллических полупроводниках. Очевидно, что в этом случае электроны должны быть возбуждены из локализованных состояний в делокализованные;

2) перенос путем перескоков (прыжков) из одного локализованного состояния в другое. Этот вид переноса аналогичен прыжковой проводимости по примесям в кристаллических полупроводниках.

13.3. АМОРФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

В 1956 г. Н. А. Горюнова и Б. Т. Коломиец обнаружили, что некоторые стекла на основе халькогенов (серы, селена, теллура) обладают полупроводниковыми свойствами. Установление этого факта, а также последующие фундаментальные работы А. Ф. Иоффе и А. Р. Регеля, А. И. Губанова, Н. Мотта и Э. Дэвиса послужили стимулом к развитию большого числа теоретических и экспериментальных исследований аморфных полупроводников.

В настоящее время ясно, что аморфные полупроводники можно разделить на три группы.

1. Аморфные твердые тела с тетраэдрическими связями, такие как кремний, германий, соединения $A^{III}B^V$. Эти полупроводники в аморфном состоянии нельзя получить путем охлаждения расплава. Их получают обычно в виде тонких пленок с помощью различных методов осаждения (термическое испарение в вакууме, катодное напыление и т. д.). Их свойства в значительной степени подобны свойствам кристаллических аналогов.

2. Халькогенидные стекла — некристаллические вещества, содержащие атомы халькогенов (серы, селена, теллура), получающиеся в результате охлаждения расплава. Они в основном нечувствительны к примесям, обладают симметричными вольт-амперными характеристиками, претерпевают различные структурные изменения.

3. Стекла, основным компонентом которых являются элементы V группы таблицы Д. И. Менделеева. По своим свойствам эта группа аморфных полупроводников занимает промежуточное положение между халькогенидными стеклами и аморфными полупроводниками с тетраэдрическими связями.

Рассмотрим основные свойства аморфных полупроводников.

Температурная зависимость электропроводности (на постоянном токе). Предположим, что плотность состояний в аморфном полупроводнике имеет вид, изображенный на рис. 13.6. В рамках этой модели плотности состояний следует различать три механизма проводимости.

1. Проводимость, связанную с носителями, которые возбуждены в нелокализованные состояния. В этом случае перенос

осуществляется аналогично тому, как это имеет место в кристаллических полупроводниках. Опыт показывает, что во многих аморфных полупроводниках ток переносится дырками. Тогда

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \frac{E_F - E_v}{k_B T} \right], \quad (13.2)$$

где предэкспоненциальный множитель σ_0 не зависит от T . По оценкам Н. Мотта, $\sigma_0 = 350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эксперимент показывает, что для большинства аморфных полупроводников значения σ_0 лежат в интервале $(100-500) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ее можно выразить в следующем виде:

$$\sigma_0 = e N(E_v) k_B T \mu_0. \quad (13.3)$$

Поскольку опыт показывает, что σ_0 от температуры не зависит, следует ожидать, что подвижность носителей в нелокализованных состояниях изменяется обратно пропорционально температуре.

2. Проводимость, связанная с носителями, возбужденными в локализованные состояния, расположенные в «хвостах» зон, т. е. вблизи E_A или E_B (рис. 13.6). Если ток переносится также дырками, то проводимость, осуществляемая в этом случае путем перескоков, определяется выражением

$$\sigma = \sigma_1 \exp \left(- \frac{E_F - E_B + \Delta E_1}{k_B T} \right) \quad (13.4)$$

Здесь E_B — энергия края «хвоста» флуктуационных состояний; ΔE_1 — энергия активации перескоков (прыжков).

Выше мы уже отмечали, что подвижность носителей по локализованным состояниям значительно ниже подвижности по нелокализованным состояниям. Кроме того, в «хвосте» плотность состояний ниже, чем в разрешенной зоне. Вследствие этого σ_1 обычно в 10^2-10^4 раз меньше σ_0 .

3. Проводимость, связанная с носителями, которые совершают перескоки между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми. Этот процесс аналогичен прыжковой проводимости по примесям в сильно легированных компенсированных полупроводниках. В области локализованных состояний электрон с заданной энергией не может удалиться достаточно далеко от своего центра локализации. Хотя может существовать перекрытие волновых функций некоторых состояний, отвечающих достаточно близким потенциальным ямам, его недостаточно для того, чтобы проводимость системы при $T=0 \text{ К}$ была отлична от нуля. В области локализованных состояний стационарный перенос заряда может происходить лишь путем перескоков носителей заряда между состояниями с различными энергиями (рис. 13.7).

При прыжке в более высокоэнергетическое состояние электрон должен получить энергию от фонона. Ясно, что фононы играют роль лишь при температурах, отличных от нуля. При уровне Ферми, расположенном в зоне локализованных состояний, и $T \rightarrow 0$ К проводимость на постоянном токе обращается в нуль. Это происходит потому, что прыжки на уровни ниже E_F невозможны (в силу принципа Паули), а прыжки на уровни с $E > E_F$ требуют затрат энергии. Таким образом, в области энергий, занятых локализованными состояниями ($E_v < E < E_c$) при $T = 0$ К, электропроводность тоже равна нулю.

Очевидно, что в прыжковой проводимости принимают участие только электроны с энергиями в интервале порядка $k_B T$ около уровня Ферми. Число таких электронов

$$n = N(E_F) k_B T,$$

где $N(E_F)$ — плотность состояний вблизи уровня Ферми. Вероятность перескока электрона из одного локализованного состояния в другое с большей энергией пропорциональна фактору Больцмана

$\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$, где ΔE — разность энергий в обоих состояниях, и зависит от перекрытия волновых функций. С учетом этого Мотт получил, что прыжковая проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми определяется выражением

$$\sigma = e^2 p R^2 N(E_F). \quad (13.5)$$

Здесь вероятность перескока

$$p = v_\phi \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (13.6)$$

R — расстояние, на которое осуществляется перескок; α — некоторый коэффициент, зависящий от степени перекрытия волновых функций (при значительном перекрытии множитель, зависящий от перекрытия, в (13.6) равен нулю); v_ϕ — множитель, зависящий от спектра фононов. Значения v_ϕ могут меняться в широком интервале. Для многих аморфных полупроводников можно принять $v_\phi \approx (10^{12} \div 10^{13})$ с⁻¹.

Средняя энергия активации перескоков ΔE тем меньше, чем выше плотность состояний. При сильной локализации электрон перескакивает лишь на ближайшее локализованное состояние. Таким образом,

$$\Delta E = \frac{1}{R^3 N(E_F)}. \quad (13.7)$$



Рис. 13.7. Механизм прыжковой (перескоковой) проводимости. Ниже E_F состояния заняты электронами, выше — свободны (при $T = 0$ К); стрелками показаны три последовательных прыжка

В области низких температур оказывается, что ΔE не постоянна. Здесь электроны могут с большей вероятностью пере скакивать на более удаленные состояния, разность энергий между которыми может быть меньше, чем для ближайших состояний. При этом прыжковая проводимость определяется выражением

$$\sigma = \sigma_2 \exp \left[\left(- \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right], \quad (13.8)$$

получившим название *закона Мотта*. Параметры σ_2 и T_0 зависят от плотности состояний вблизи E_F и радиуса локализации волновых функций.

Общий вид зависимости проводимости в координатах $\ln \sigma$ от T^{-1} с учетом всех перечисленных механизмов переноса представлен на рис. 13.8. Область 1 соответствует переносу по нелокализованным состояниям, 2 — по состояниям в «хвостах» зон, 3 и 3' — по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. При этом на участке 3' выполняется закон Мотта. Если плотность состояний, связанных с дефектами, велика, то следует ожидать, что не будет такого интервала температур, где процесс 2 был бы доминирующим. В этом случае участок 3 сразу переходит в участок 1.

Многочисленные экспериментальные исследования подтверждают изложенные выше соображения. Так, например, у большинства халькогенидных стекол электропроводность на постоянном токе вблизи комнатной температуры хорошо описывается выражением

$$\sigma = c \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right).$$

На рис. 13.9 показаны некоторые типичные зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} для халькогенидных стекол, у которых E изменяется от 0,3 до 1 эВ.

Особенно наглядно все перечисленные выше механизмы переноса проявляются в аморфном кремнии, содержащем водо-

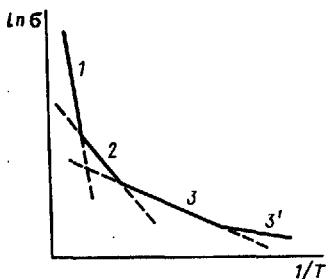


Рис. 13.8. Зависимость от температуры проводимости аморфного полупроводника, имеющего плотность состояний, изображенную на рис.

13.6

род. В этом материале водород насыщает оборванные связи и, тем самым, существенно снижает плотность локализованных дефектных состояний. Обычно $N(E_F)$ здесь не превышает 10^{16} — 10^{17} эВ⁻¹ см⁻³. В области температур ниже 130—140 К в этом полупроводнике наблюдается проводимость по состояниям вблизи E_F , в интервале $130 < T < 250$ К — по состояниям в «хвостах» зон, а при $T > 250$ К —

по нелокализованным состояниям. Если же аморфный кремний содержит высокую плотность дефектных состояний ($\sim 10^{19}$ — 10^{20} эВ⁻¹ см⁻³), то от самых низких температур вплоть до комнатной зависимость проводимости подчиняется закону Мотта, т. е. доминирует прыжковый перенос по состояниям вблизи уровня Ферми.

Подвижность. Так же как и для кристаллов, для аморфных полупроводников в области делокализованных состояний можно ввести представление о подвижности:

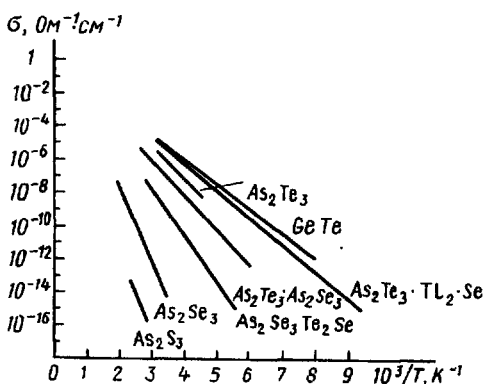


Рис. 13.9. Зависимость проводимости от температуры некоторых халькогенидных полупроводников

$$\mu = \frac{e\tau}{m}, \quad (13.9)$$

где τ — время релаксации. Используя понятие длины свободного пробега, запишем

$$\mu = \frac{el}{m v_{ср}}. \quad (13.10)$$

Здесь l — средняя длина свободного пробега, $v_{ср}$ — средняя скорость движения электрона. При $E > E_c$ движение носителей имеет чисто зонный характер и описывается уравнением Больцмана. Здесь, как и в случае кристаллических полупроводников, $l > \lambda$ (λ — длина волны электрона).

Если известна плотность состояний вблизи границы щели подвижности $N(E_c)$, то число электронов с энергиями около E_c составляет

$$n = N(E_c) k_B T \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right). \quad (13.11)$$

Поскольку проводимость при этом

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \quad (13.12)$$

и, кроме того, $\sigma = e n \mu$, для подвижности вблизи E_c получаем

$$\mu_c = \frac{\sigma_0}{e N(E_c) k_B T} \quad (13.13)$$

Здесь, как и ранее, $\sigma_0 = 350 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. По оценкам Мотта, при комнатной температуре $\mu_c \approx 12 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Аналогичные выражения можно получить для дырок в валентной зоне.

Формально можно ввести подвижность и в области $E < E_c$, где перенос определяется прыжками. Если проводимость описывается выражением вида (13.5), то

$$\mu_{\text{прыжок}} = \frac{1}{6} v_{\text{ср}} \frac{e R^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (13.14)$$

Здесь мы пренебрегаем множителем $e^{-2\alpha R}$, что можно сделать при высокой степени локализации. Обычно $v_{\text{ср}} \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Вблизи E_c можно принять $\Delta E \leq k_B T$. Таким образом, когда энергия проходит значение $E = E_c$ (или E_v в валентной зоне), подвижность уменьшается примерно в 10^3 раз. Это и есть *скачок подвижности*.

Влияние примесей на электрические свойства аморфных полупроводников. Долгое время считалось, что аморфные полупроводники в отличие от кристаллических нечувствительны к введению в них примесей. Попытки легирования их атомами, которые в кристаллических полупроводниках являются донорами или акцепторами, не приводили к успеху. Одно из объяснений такого поведения было дано Губановым и несколько позднее Моттом. Оно сводится к тому, что в аморфных веществах может осуществляться такая перестройка связей, что все валентные электроны примесного атома будут участвовать в связях. Так, например, в кристаллическом кремнии атом фосфора образует четыре ковалентные связи. Пятый валентный электрон примесного атома в образовании связей не участвует. Предполагается, что в аморфном кремнии (или германии) атом фосфора окружен пятью атомами кремния (рис. 13.10). Если это так, то в аморфных полупроводниках не должны образовываться примесные уровни.

Б. Т. Коломойцем с сотрудниками была высказана другая точка зрения. Отсутствие примесной проводимости они связывали с компенсацией примесей локализованными состояниями, расположенными в щели подвижности. Предположим, что атом примеси в аморфном полупроводнике (например, фосфор в аморфном кремнии) находится в таком же окружении, как и в кристалле, и образует при этом донорный уровень в запрещенной зоне. Пусть распределение локализованных состояний

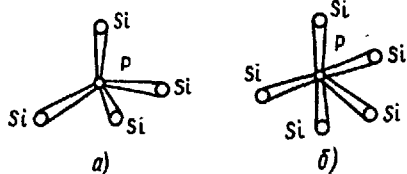


Рис. 13.10. Предполагаемое положение атома фосфора в кристаллическом (а) и аморфном (б) кремнии

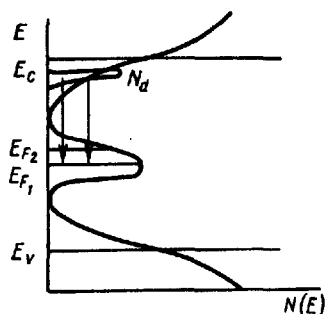


Рис. 13.11. Механизм компенсации донорных уровней в аморфном полупроводнике

в зоне имеет вид, предсказанный Моттом. В силу того, что структура полупроводника аморфная, положения примесных уровней, относящихся к различным атомам примеси, несколько отличаются друг от друга. Таким образом, при достаточно высокой концентрации примеси образуется примесная зона (рис. 13.11).

В отличие от кристаллического полупроводника, где при комнатной температуре электроны с мелких донорных уровней переходят в зону проводимости, здесь они перейдут, в основном, на локализованные состояния вблизи уровня Ферми. При высокой плотности состояний это приводит к незначительному смещению уровня Ферми из положения E_{F1} в положение E_{F2} и электрические свойства полупроводника практически не изменятся. Новое положение уровня Ферми может быть найдено из условия

$$n = N_d^+ = \int \frac{N(E)}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} dE + \Delta n(E_c). \quad (13.15)$$

Здесь n — полная концентрация электронов; $\Delta n(E_c)$ — концентрация электронов в зоне проводимости. Из рис. 13.11 и выражения (13.15) следует, что примесную проводимость можно получить, если каким-либо способом удастся снизить плотность состояний в запрещенной зоне. Второй путь — ввести в полупроводник большое количество примесных атомов так, чтобы перекомпенсировать дефектные состояния. Все это, разумеется, возможно при условии, что примесные атомы образуют донорные (или акцепторные) уровни в запрещенной зоне.

В 1975 г. У. Спиру и П. Ле Комбэ удалось получить аморфный кремний n - и p -типа в процессе выращивания путем раз-

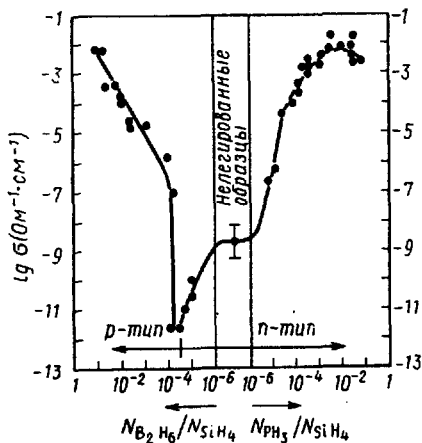


Рис. 13.12. Электропроводность аморфного кремния при легировании фосфором и бором (данные Спира и Ле Комбэ)

Эти данные свидетельствуют о том, что, по крайней мере, часть атомов фосфора и бора, проникающих в пленку аморфного кремния, занимают положение замещения и образуют такую же конфигурацию связей, как и в кристаллическом кремнии.

В настоящее время для легирования аморфного кремния (и германия) кроме фосфора и бора используют также примеси мышьяка, сурьмы, индия, алюминия и т. д. При этом прямым методом было установлено, что координационное число атома мышьяка в аморфном кремнии, так же как и в кристаллическом, равно четырем. Кроме того, для получения слоев *n*-типа в аморфный кремний с низкой плотностью состояний вводят атомы щелочных элементов, которые проявляют донорные свойства, находясь в междоузлиях.

Концентрация вводимой примеси при использовании таких традиционных термодинамических равновесных методов легирования, как, например, диффузия, не превышает некоторого предела, определяемого растворимостью. В то же время методом ионной имплантации можно ввести в полупроводник практически неограниченное количество примесных атомов. Таким образом, представляется возможным реализовать второй путь, т. е. получить примесную проводимость за счет введения большой концентрации доноров (или акцепторов). Нам удалось без предварительного снижения плотности локализованных состояний путем бомбардировки ионами фосфора, мышьяка и бора получить аморфный кремний, проводимость которого определялась видом примеси и ее концентрацией. При бомбардировке

ложения силана (SiH_4). Для получения слоев *p*-типа в силан добавляли фосфин (PH_3), для формирования пленок *p*-типа — диборан (B_2H_6). Аморфный кремний, получаемый таким образом, содержит до 45 атомных процентов водорода, который, как отмечалось выше, насыщает оборванные связи и существенно снижает плотность состояний в щели подвижности. Зависимость электропроводности аморфного кремния от содержания фосфина и диборана в силане, полученная Спиром и Ле Комбэ, показана на рис. 13.12. Эти

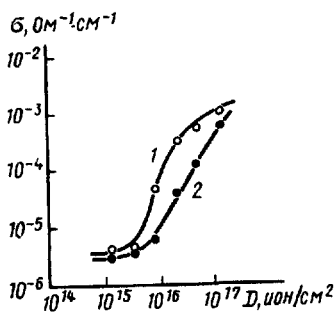


Рис. 13.13. Влияние дозы облучения ионами фосфора (1) и бора (2) на проводимость аморфного кремния

примесная проводимость, связанная с забросами электронов из донорной зоны в зону проводимости. Аналогичная ситуация имеет место в аморфном германии.

Таким образом, примеси в аморфных полупроводниках с тетраэдрическими связями играют ту же роль, что и в кристаллических аналогах, однако эффективность легирования аморфных полупроводников ниже из-за высокой плотности локализованных состояний в щели подвижности.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники менее чувствительны к введению в них примесей. Это связано с особенностями химических связей в этих материалах. В то же время исследования последних лет дают основание говорить о возможности изменять спектр локальных состояний в запрещенной зоне этих полупроводников путем введения примесных атомов.

Оптические свойства. Исследование оптических свойств кристаллических полупроводников дает обширную информацию об их зонной структуре. Данные об энергетическом спектре аморфных полупроводников также могут быть получены из оптических измерений. Первостепенная роль отводится при этом измерениям спектров поглощения. Спектры поглощения аморфных полупроводников удобно сравнить со спектром тех же материалов в кристаллическом состоянии. Это можно сделать в случаях германия, кремния, соединений $A^{III}B^V$, селена и теллура. На рис. 13.14 в качестве примера приведен край спектра оптического поглощения аморфного кремния, который сравнивается с соответствующим спектром кристаллического кремния. Аналогичные данные получены для аморфного германия, арсенида и антимонида индия и некоторых других полупроводников.

Анализ кривых поглощения, снятых на различных кристаллических веществах, позволяет отметить следующее.

фосфором и мышьяком были получены пленки *n*-типа, при облучении бором — *p*-типа.

Зависимость электропроводности аморфного кремния от дозы облучения приведена на рис. 13.13. Видно, что пока доза облучения не превышает некоторого порогового значения, резкого увеличения электропроводности не наблюдается. При этом практически все электроны с донорных примесных уровней переходят на локализованные состояния вблизи E_F . Лишь после того как все эти состояния будут заполнены, начинает доминировать

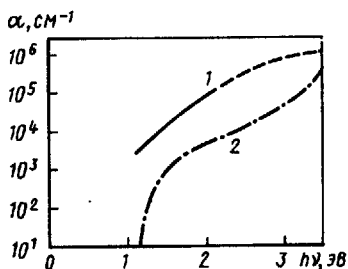


Рис. 13.14. Край спектра оптического поглощения для аморфного (1) и кристаллического (2) кремния

рис. 13.14). Такой вид зависимости $\alpha(\nu)$ свидетельствует о существовании в аморфном веществе достаточно резких краев зон;

б) коэффициент поглощения при $\nu < \nu_0$ уменьшается достаточно плавно, оставаясь конечным и в области меньших частот (кривая 1 на рис. 13.14). Существование такого оптического «хвоста» связано с оптическими переходами между локализованными состояниями на краях зон, плотность которых экспоненциально спадает с энергией. В ряде аморфных полупроводников, используя различные виды обработки, можно перейти от зависимости типа *b* к зависимости типа *a*. В аморфном кремнии такой переход наблюдается, например, при введении водорода. Причиной этого является снижение плотности дефектных состояний в щели подвижности.

2. В большинстве аморфных полупроводников частотная зависимость коэффициента поглощения в области «хвоста» ($\nu < \nu_0$) описывается выражением

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{\gamma (h\nu - E_g)}{k_3 T} \right], \quad (13.16)$$

где γ — некоторая константа; E_g — ширина запрещенной зоны; T — совпадает с термодинамической температурой, пока температура остается выше некоторого критического значения T_0 ; когда температура становится ниже T_0 , то величина, входящая в (13.16), совпадает с T_0 . Таким образом, край поглощения не зависит от температуры в области низких температур, а при более высоких температурах он становится более размытым. Зависимость вида (13.16), давно наблюдавшаяся в щелочно-галогидных кристаллах, а также в тригональном селене CdS, получила название *правила Урбаха*. Природа экспоненциального размытия края поглощения в аморфных полупроводниках до конца не выяснена.

3. В области частот, превышающих пороговую ($\nu > \nu_0$), частотная зависимость коэффициента поглощения имеет вид:

$$\alpha = \text{const} \left(\frac{h\nu - E_g}{h\nu} \right). \quad (13.17)$$

Это выражение аналогично по форме соответствующему выражению для коэффициента поглощения при непрямых переходах в кристаллических полупроводниках. Измерив коэффициенты поглощения при $\nu < \nu_0$ и в области $\nu > \nu_0$, можно определить «оптическую» ширину запрещенной зоны E_g . Величина E_g соответствует тому значению энергии, при котором зависимость $\ln \alpha$ от $h\nu$ перестает быть линейной функцией $h\nu$.

13.4. ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Приведенный выше далеко не полный обзор свойств аморфных твердых тел свидетельствует о том, что некристаллические вещества образуют класс материалов с большим разнообразием физических свойств. Их относительно слабая чувствительность к посторонним примесям позволяет использовать для изготовления аморфных твердых тел более простые и дешевые методы, чем в случае выращивания монокристаллов. Все это вместе взятое дает основание утверждать, что применение некристаллических твердых тел будет еще более широким.

В настоящее время наиболее перспективными областями использования аморфных полупроводников считаются следующие.

Электрофотография (ксерография) — процесс, в котором используются фотопроводящие свойства селенового стекла. Остававшийся долгое время без объяснения этот процесс сейчас в основном понят. Для получения копии сначала заряжают верхнюю поверхность пленки из селенового стекла, распыляя по ней положительные ионы. При этом на металлической подложке, на которую нанесено стекло, образуется отрицательный заряд изображения. Затем пленку освещают отраженным от копируемого оригинала светом. Там, где на оригинале была буква, свет поглощается, где буквы не было, свет отражается от листа и после попадания на стекло его энергия поглощается электронно-дырочными парами вблизи верхней поверхности. Сильное электрическое поле внутри полупроводника разделяет пары. Электроны поднимаются вверх и нейтрализуют положительные ионы на верхней поверхности; дырки движутся к металлической подложке и нейтрализуют на ней отрицательный заряд. В результате этого поверхность селенового стекла становится электронейтральной там, где не было букв на оригинале, и остается положительно заряженной там, где буквы