

## Глава 11. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ

---

Собственная проводимость . . . . .	381
Запрещенная зона . . . . .	381
Закон действующих масс . . . . .	387
Концентрация собственных носителей . . . . .	390
Подвижность в области собственной проводимости (391).	
Примесная проводимость . . . . .	392
Примесные состояния . . . . .	393
Тепловая ионизация примесных атомов . . . . .	397
Подвижность носителей тока при наличии примесей (398). Анализ экспериментальных результатов (398).	
Энергетические зоны германия и кремния . . . . .	400
Циклотронный резонанс в полупроводниках (406).	
Электронно-дырочные переходы . . . . .	407
Выпрямление (410).	
Полярны . . . . .	411
Полуметаллы . . . . .	414
Подвижность протонов, пионов и мюонов . . . . .	414
Аморфные полупроводники . . . . .	416
Задачи . . . . .	417
Литература . . . . .	779

---

«Имеется существенное различие между полупроводником, таким как германий, и хорошим проводником, таким как серебро ... Электросопротивление хорошего проводника быстро уменьшается с понижением температуры, в то время как у «плохого» проводника оно возрастает и становится очень большим, когда температура приближается к абсолютному нулю».

А. Х. Вильсон [1]

Чистые, совершенные кристаллы большинства полупроводников при абсолютном нуле были бы непроводящими диэлектриками. Характерные для полупроводников свойства проявляются обычно при тепловом возбуждении, при наличии примесей, дефектов решетки, при нарушениях стехиометрии (т. е. отклонении фактического состава от состава соединения, соответствующего его химической формуле). Полупроводники рассматриваются

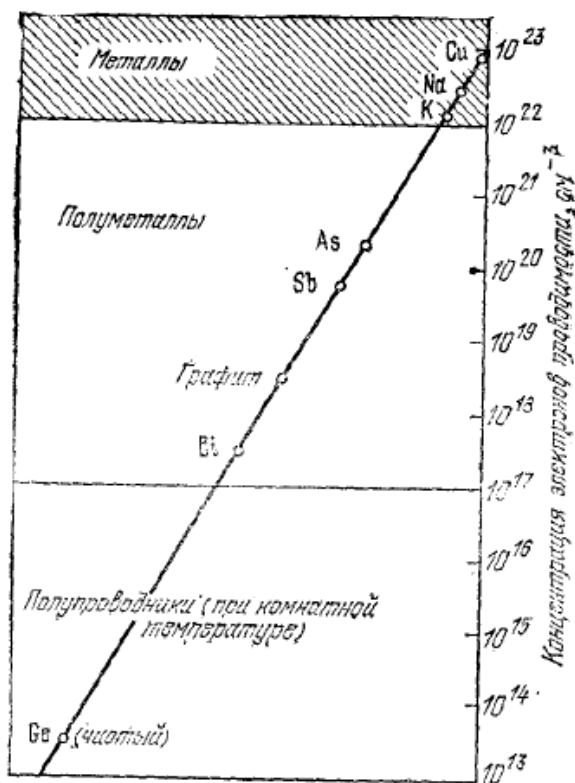


Рис. 11.1. Концентрации носителей тока (электронов) в металлах, полуметаллах и полупроводниках. Область, отнесенная к полупроводникам, может расширяться в сторону больших концентраций носителей, если будет повышаться концентрация примесных атомов. (Горизонтальная ось введена здесь для наглядности графика и не имеет какого-либо смысла.)

обычно как электронные проводники, электросопротивление которых (при комнатной температуре) лежит в интервале значительный от  $10^{-2}$  до  $10^9$  Ом·см, т. е. между хорошими проводниками ( $10^{-6}$  Ом·см) и изоляторами ( $\sim 10^{14}$ — $10^{22}$  Ом·см). Типичные значения концентрации носителей тока в металлах, полуметаллах и полупроводниках иллюстрируются графиком на рис. 11.1.

Электросопротивление полупроводников обычно сильно зависит от температуры. К числу приборов и устройств, принципы работы которых основаны на свойствах полупроводников, относятся полупроводниковые триоды (транзисторы), многие типы выпрямителей, модуляторов, детекторов, термисторов и фотоэлементов. В этой главе мы рассмотрим главные физические свойства полупроводниковых кристаллов, в частности германия и кремния. Другими важными кристаллами являются закись меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), селен (Se), теллурид свинца ( $\text{PbTe}$ ), сульфид свинца ( $\text{PbS}$ ), карбид кремния ( $\text{SiC}$ ), антимонид индия ( $\text{InSb}$ ), арсенид галлия ( $\text{GaAs}$ ) и графит (C).

Несколько слов о названиях и обозначениях. Полупроводниковые соединения элементов А и В, где А — трехвалентный элемент, а В — пятивалентный элемент, обозначаются обычно как соединение  $\text{A}_{III}\text{B}_{V}$ . Примером может служить антимонид индия и арсенид галлия. Если А — двухвалентный, а В — шестивалентный элемент, то соответствующие соединения обозначают как  $\text{A}_{II}\text{B}_{VI}$ ; примерами могут служить сульфид цинка и сульфид кадмия. Кремний и германий иногда называют полупроводниками

типа алмаза, так как они обладают кристаллической атомной структурой такой же, как у алмаза. Сам алмаз в большей мере диэлектрик, чем полупроводник. Карбид кремния SiC относится к полупроводниковым соединениям типа  $A_{IV}B_{IV}$ .

### СОБСТВЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Очень хорошо очищенные полупроводники обнаруживают собственную проводимость, которую отличают от примесной проводимости менее чистых образцов. Когда говорят о *температурной области собственной проводимости*, то имеют в виду, что в этой области на электрические свойства полупроводника примеси в кристалле не оказывают существенного влияния.

Схема электронной энергетической зонной структуры полупроводника, показанная на рис. 11.2, позволяет легко интерпретировать явление собственной проводимости. Будем исходить из того, что при абсолютном нуле в зоне проводимости все уровни свободны (вакантны); зона проводимости отделена от заполненной валентной зоны энергетической щелью шириной  $E_g$ . *Ширина энергетической щели* равна разности между наиболее низкой точкой зоны проводимости и наиболее высокой точкой валентной зоны. Наиболее низкая точка зоны проводимости называется *краем зоны проводимости*, а наивысшая точка валентной зоны называется *краем валентной зоны*. По мере возрастания температуры электроны валентной зоны вследствие термического возбуждения будут переходить в зону проводимости (см. рис. 11.3). Электроны в зоне проводимости и дырки (вакантные состояния), образующиеся в валентной зоне, будут давать вклад в электропроводность (см. рис. 11.4).

При температурах, лежащих ниже области собственной проводимости, электрические свойства определяются примесями, и тогда мы говорим о примесной (несобственной) проводимости.

При высоких температурах (см. левую, верхнюю часть рис. 11.5) преобладает собственная проводимость.

### ЗАПРЕЩЕННАЯ ЗОНА

Величина собственной проводимости и концентрация соответствующих носителей тока определяются в основном значением  $E_g/k_B T$ , т. е. отношением ширины запрещенной зоны к температуре. Когда это отношение велико, концентрация носителей, обусловленная ионизацией собственных атомов полупроводника, будет мала и проводимость тоже будет мала. Значения ширины запрещенной зоны для ряда типичных полупроводников приведены в табл. 11.1 (см. книгу Лонга [3] и справочник [4]).

Наиболее точные значения ширины запрещенной зоны получены из измерений оптического поглощения. Если край области

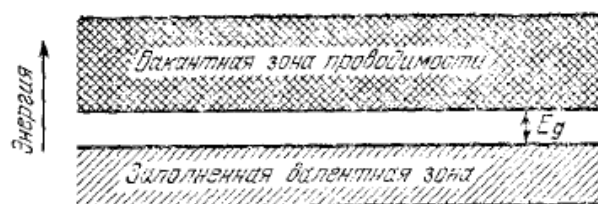


Рис. 11.2. Схема энергетических зон, поясняющая явление собственной проводимости в полупроводнике. При абсолютном нуле проводимость отсутствует, поскольку все состояния валентной зоны заполнены, а все состояния зоны проводимости свободны. При повышении температуры электроны под действием теплового возбуждения переходят в зону проводимости, где они приобретают подвижность.

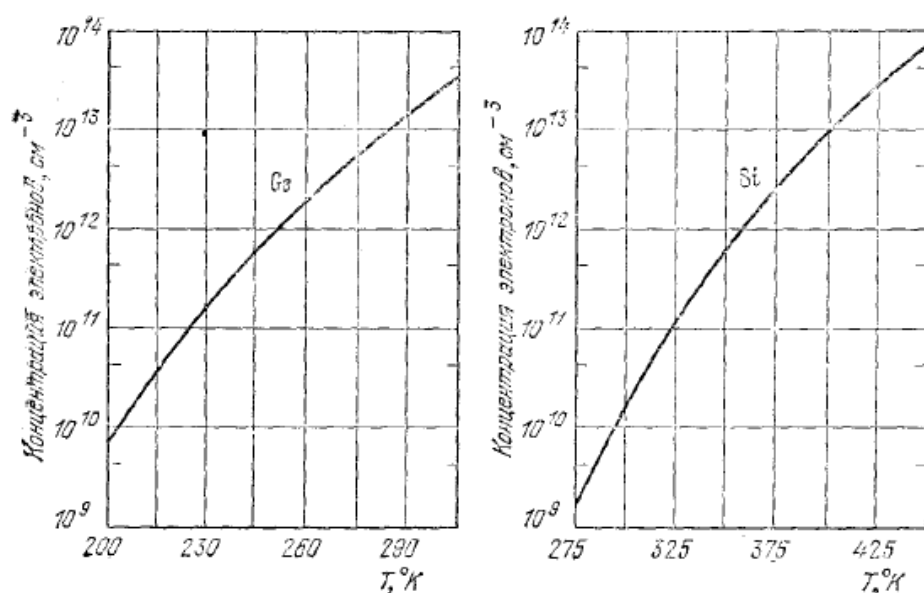


Рис. 11.3. Температурная зависимость концентрации электронов в собственных полупроводниках (в германии и кремнии). В собственном полупроводнике концентрация дырок равна концентрации электронов. При данной температуре собственная концентрация в Ge выше, чем в Si, потому что в Ge энергетическая щель (0,67 эВ) уже, чем в Si (1,14 эВ). (W. C. Dunlap.)

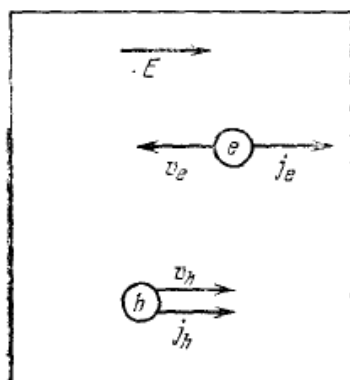


Рис. 11.4. Движение электронов и дырок в электрическом поле  $E$ . Направления скоростей движения электронов и дырок противоположны, но создаваемый ими электрический ток имеет одинаковое направление, а именно направление электрического поля.

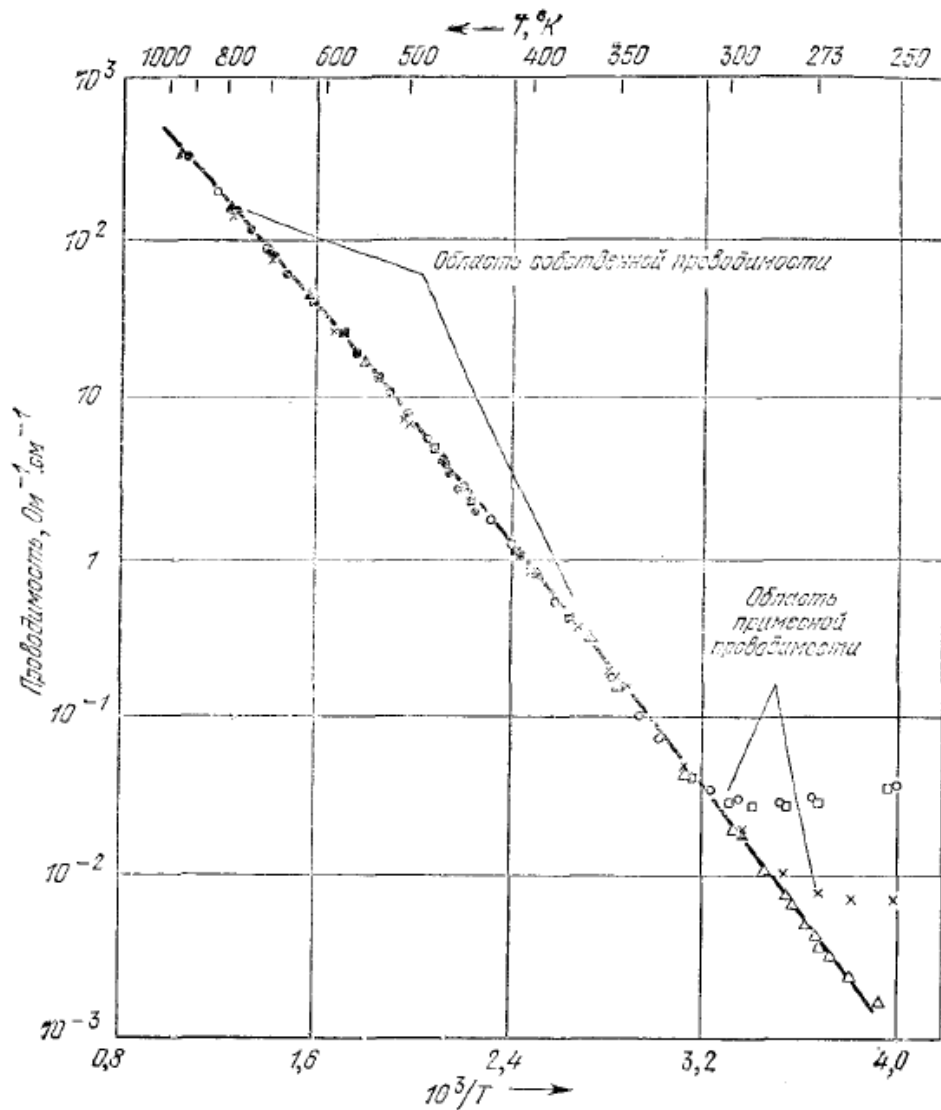


Рис. 11.5. Температурная зависимость логарифма проводимости германия при различных концентрациях трехвалентных и пентавалентных примесей [2]. Температурная зависимость проводимости особенно чувствительна к концентрации носителей. Содержание примесей влияет на концентрацию носителей при низких температурах, однако при высоких температурах концентрация носителей определяется собственными свойствами чистого кристалла полупроводника. В собственной области в температурной зависимости проводимости доминирует множитель  $\exp(-E_g/2k_B T)$ , фигурирующий в выражении для концентрации носителей ( $E_g$  — ширина энергетической щели). Поэтому график зависимости логарифма проводимости от обратной температуры в собственной области имеет вид прямой линии. Воспользуйтесь приведенными данными для оценки ширины энергетической щели германия. (Ответ:  $\approx 0,7$  эВ.)

ТАБЛИЦА 11.1

Ширина энергетической щели  $E_g$  (запрещенной зоны) между валентной зоной и зоной проводимости в некоторых полупроводниках при абсолютном нуле и при комнатной температуре ( $i$  — не прямые переходы,  $d$  — прямые переходы)

Кристалл	Тип щели	$E_g$ , эВ		Кристалл	Тип щели	$E_g$ , эВ	
		0 °К	300 °К			0 °К	300 °К
Алмаз	$i$	5,4	—	HgTe *)	$d$	-0,30	—
Si	$i$	1,17	1,14	PbS	$d$	0,29	0,34—0,37
Ge	$i$	0,74	0,67	PbSe	$d$	0,17	0,27
$\alpha$ -Sn	$d$	0,00	0,00	PbTe	$d$	0,19	0,30
InSb	$d$	0,23	0,18	CdS	$d$	2,58	2,42
InAs	$d$	0,36	0,35	CdSe	$d$	1,84	1,74
InP	$d$	1,29	1,35	CdTe	$d$	1,61	1,45
GaP	$i$	2,32	2,26	ZnO		3,44	3,2
GaAs	$d$	1,52	1,43	ZnS		3,91	3,6
GaSb	$d$	0,81	0,78	SnTe	$d$	0,3	0,18
AlSb	$i$	1,65	1,52	AgCl		—	3,2
SiC (hex)		3,0	—	AgI		—	2,8
Te	$d$	0,33	—	Cu <sub>2</sub> O		2,17	—
ZnSb		0,53	0,56	TiO <sub>2</sub>		3,03	—

\*) HgTe — полуметалл, энергетические зоны перекрываются.

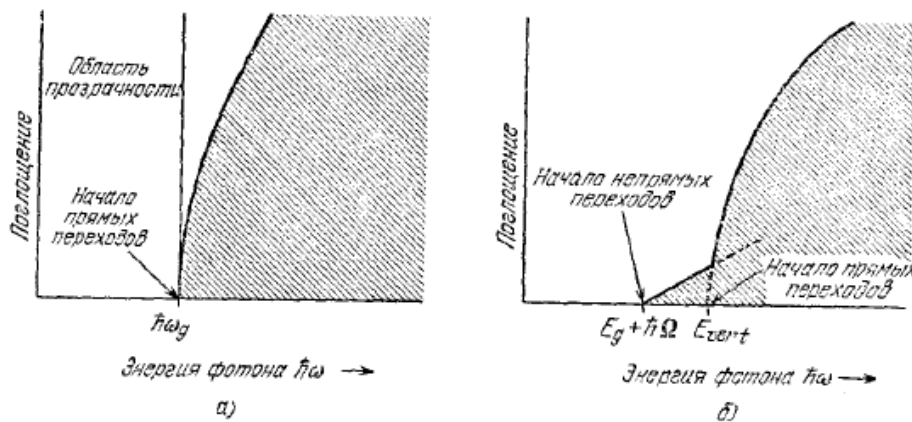


Рис. 11.6. Зависимость поглощения фотонов от их энергии в чистых диэлектриках при абсолютном нуле. а) Граница поглощения зависит от энергии фотонов простейшим образом; она определяется шириной энергетической щели:  $E_g = h\omega_g$ . б) Оптическое поглощение вблизи границы ослабевает; когда энергия фотонов  $h\omega = E_g + h\Omega$ , фотон поглощается с образованием трех частиц: свободного электрона, свободной дырки и фона с энергией  $h\Omega$ . В случае б энергия  $E_{vert}$  характеризует порог образования свободного электрона и свободной дырки без образования фона. Такие переходы называют вертикальными, они аналогичны прямым переходам в случае а. Приведенным графикам не отвечают какие-либо линии поглощения, которые иногда видны как раз вблизи нижнего по энергии края порога. Такие линии связаны с образованием связанных пар электрон — дырка, называемых экситонами. Поглощение, вызывающее образование экситонов, например в арсениде галлия (GaAs), рассматривается в гл. 18.

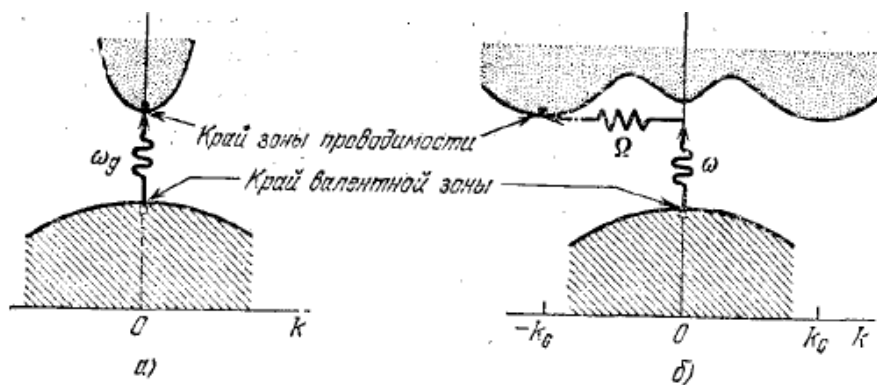


Рис. 11.7. а) Самая низкая точка зоны проводимости соответствует тому же значению  $k$ , что и высшая точка валентной зоны. Изображен (вертикально вверх) прямой оптический переход, при котором  $k$  почти не изменяется, поскольку поглощаемый фотон имеет очень малый волновой вектор. Пороговая частота  $\omega_g$  для поглощения при прямом оптическом переходе определяется величиной энергетической щели  $E_g = \hbar\omega_g$ . б) Непрямой переход происходит с участием фотона и фонона, поскольку края зоны проводимости и валентной зоны удалены друг от друга в  $k$ -пространстве. Пороговая энергия прямого процесса для случая б) превышает действительную ширину щели. Пороговая энергия поглощения для непрямого перехода между краями зон составляет  $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ , где  $\Omega$  — частота излученного фонона с волновым вектором  $K \approx -k_c$ . При высоких температурах уже имеются фононы; если фонон поглощается одновременно с фотоном, пороговая энергия  $\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$ . Заметим, что на рисунках показаны только пороговые переходы. Переходы, вообще говоря, возможны почти между любыми парами точек этих двух зон, для которых могут выполняться законы сохранения энергии и волнового вектора.

поглощения непрерывного оптического спектра лежит при частоте  $\omega_g$ , то ширина запрещенной зоны определяется из соотношения  $E_g = \hbar\omega_g$  (см. рис. 11.6, а и рис. 11.7, а). При прямом процессе поглощения фотон поглощается кристаллом с образованием электрона и дырки. Непрямой процесс поглощения (см. рис. 11.6, б и рис. 11.7, б) имеет место, когда энергетические минимумы для электронов (в зоне проводимости) и для дырок (в валентной зоне) имеют место при различных значениях волнового вектора  $k$  и «расстояние» между ними равно  $k_c$ . В этом случае прямой переход, обусловленный поглощением фотона с энергией, равной минимуму ширины в запрещенной зоне, не будет удовлетворять закону сохранения волнового вектора, т. е. соотношение  $k_{\text{phot}} = k_c$  не может выполняться, потому что волновые векторы фотонов в представляющей для нас интерес области энергий (порядка  $\sim 1$  эВ) пренебрежимо малы по сравнению с  $k_c$ . Однако в рассматриваемом случае возможно образование фонона с волновым вектором  $K$  и частотой  $\Omega$ . Тогда имеют место соотношения

$$k_{\text{phot}} = k_c + K \approx 0, \quad \hbar\omega = E_g + \hbar\Omega,$$

удовлетворяющие законам сохранения. Энергия фонона  $\hbar\Omega$  при этом обычно будет много меньше, чем ширина щели  $E_g$ . В данном случае фонон даже с большим волновым вектором служит, так сказать, дешевым поставщиком импульса кристалла, поскольку характерные величины энергий фононов ( $\sim 0,01—0,03$  эВ) малы в сравнении с шириной энергетической щели. Процесс может идти и с поглощением фонона. Если температура достаточно велика для образования фононов путем термического возбуждения, то возможны также процессы поглощения фотонов с поглощением фононов.

Величину щели между зонами можно вывести и из температурной зависимости проводимости или концентрации носителей в области собственной проводимости. Концентрацию носителей можно получить из измерений эффекта Холла (гл. 8), дополняемых иногда измерениями проводимости. Однако лишь оптические измерения позволяют определить, каким переходам, прямым или непрямым, отвечает наблюдаемая энергетическая щель. Например, в Ge и Si края зон «связаны» непрямыми переходами; в InSb края зон связаны прямыми переходами (см. рис. 11.8). В  $\alpha$ -Sn щель отвечает прямым переходам, но при этом ширина щели точно равна нулю [5]. В кристаллах HgTe и HgSe, являющихся полуметаллами, наблюдаемая ширина щели оказывается отрицательной, что свидетельствует о перекрытии энергетических зон.

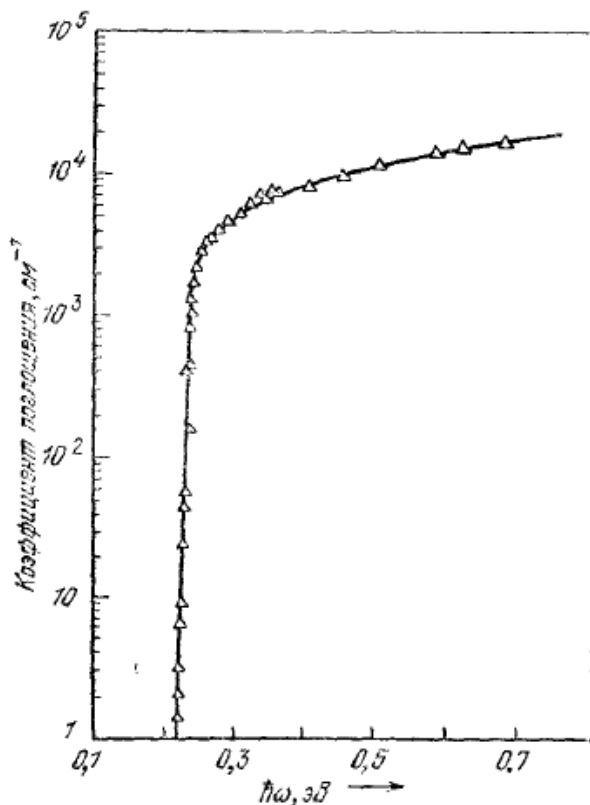


Рис. 11.8. Оптическое поглощение в чистом антимониде индия (InSb). Здесь переходы прямые, так как края зоны проводимости и валентной зоны отвечают центру зоны Бриллюэна при  $k = 0$ . (G. W. Gobeli, H. Y. Fan.)



## ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Мы хотим определить зависимость концентрации собственных носителей от ширины энергетической щели; для этого вычислим количество электронов, переходящих в результате возбуждения при температуре  $T$  в зону проводимости, как функцию химического потенциала  $\mu$ . В физике полупроводников  $\mu$  часто называют *уровнем Ферми*<sup>1)</sup>. Мы будем отсчитывать энергию от верхнего края (потолка) валентной зоны, как на рис. 11.9. При

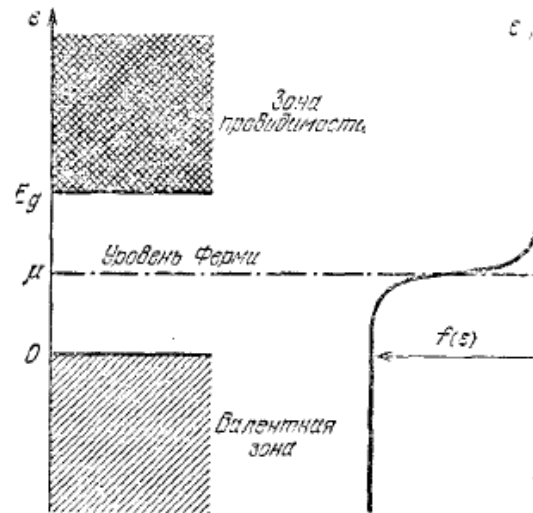


Рис. 11.9. Энергетическая схема, иллюстрирующая статистические расчеты. Функция распределения Ферми изображена в том же масштабе справа, для случая  $k_B T \ll E_g$ . Изображен случай собственного полупроводника, в котором уровень Ферми  $\mu$  лежит внутри запрещенной зоны.

интересующих нас температурах можно предположить, что в зоне проводимости  $\epsilon - \mu \gg k_B T$ , и функция распределения Ферми — Дирака сведется к

$$f \approx \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right). \quad (11.1)$$

Значение величины  $f$  — это вероятность того, что электронное состояние зоны проводимости занято. Напомним, что  $\mu$  есть энергия, при которой  $f = 1/2$ , но формула (11.1) справедлива приближенно в предположении  $f \ll 1$ . Будем считать, что для энергии электрона в зоне проводимости имеет место зависимость

$$\epsilon_k = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (11.2)$$

<sup>1)</sup> Эта терминология не очень удачна. Строго говоря, уровень Ферми — это уровень, на котором еще есть электроны при абсолютном нуле (в модели свободных электронов); он определяется лишь концентрацией электронов и совпадает (при абсолютном нуле) с энергией Ферми, или с химическим потенциалом  $\mu$  ( $T = 0$ ), т. е. со свободной энергией на один электрон. При конечных температурах ( $T \neq 0$ ) энергия Ферми (химический потенциал) становится функцией температуры и не равна энергии, соответствующей уровню Ферми. Нестрогость состоит в том, что и при  $T \neq 0$  энергию Ферми называют уровнем Ферми, который, таким образом, становится зависящим от температуры и, будучи средней величиной, может не отвечать никакому из разрешенных уровней энергетического спектра (например, он может оказаться в запрещенной зоне). — Прим. ред.

где  $m_e$  — эффективная масса электрона. Тогда в соответствии с (7.24) число состояний с энергиями между  $\epsilon$  и  $\epsilon + d\epsilon$  на единицу объема равно

$$\mathcal{D}_e(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\epsilon - E_g)^{1/2} d\epsilon. \quad (11.3)$$

Используя (11.1) и (11.3), для числа электронов в зоне проводимости (на единицу объема) получим:

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_g}^{\infty} \mathcal{D}_e(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \int_{E_g}^{\infty} (\epsilon - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon. \end{aligned} \quad (11.4)$$

Выполнив интегрирование, получим<sup>1)</sup>:

$$n = 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right). \quad (11.5)$$

Задача не решена, пока не известно  $\mu$ . Полезно также рассчитать равновесную концентрацию дырок  $p$ . Функция распределения для дырок  $f_h$  связана с функцией распределения для электронов  $f_e$  соотношением  $f_h = 1 - f_e$ , поскольку дырка определяется как отсутствие электрона. Имеем:

$$f_h = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right) + 1} \approx \exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right), \quad (11.6)$$

в предположении  $(\mu - \epsilon) \gg k_B T$ . Если дырки у потолка валентной зоны ведут себя как частицы с эффективной массой  $m_h$ , плотность дырочных состояний определяется как

$$\mathcal{D}_h(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-\epsilon)^{1/2} d\epsilon. \quad (11.7)$$

Напомним снова, что энергия отсчитывается от потолка валентной зоны вверх. Действуя далее тем же путем, что и при выводе

<sup>1)</sup> В обозначениях, которые автор использовал в своей книге [6] (гл. 11), этот результат можно записать в виде

$$n = \frac{2\lambda \exp(-E_g/k_B T)}{V_Q(e)}, \quad (11.5a)$$

где

$$V_Q(e) = (2\pi\hbar^2/m_e k_B T)^{3/2} \quad (11.5b)$$

— квантовый объем, приходящийся на электрон проводимости, а  $\lambda$  — абсолютная активность, равная  $\exp(\mu/k_B T)$ . Иной вывод соотношения (11.9) приведен в статье Киттеля [7].

(11.4), для концентрации дырок в валентной зоне получим:

$$p = \int_{-\infty}^0 \mathcal{D}_h(\varepsilon) f_h(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \left( \frac{m_h k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right). \quad (11.8)$$

Перемножая выражения для  $n$  и  $p$ , получим для состояния равновесия полезное соотношение:

$$np = 4 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e m_h)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right). \quad (11.9)$$

Этот полезный результат не содержит значения уровня Ферми  $\mu$ . Полученное выражение есть закон действующих масс<sup>1)</sup>.

Мы нигде при выводе не предполагали проводимость собственной — соотношение (11.9) справедливо также и в присутствии примесей. Единственное предположение, сделанное при выводе (11.9), заключается в том, что энергетическое расстояние уровня Ферми от краев обеих зон должно быть велико по сравнению с  $k_B T$ , и, следовательно, соотношения (11.1) — (11.6) отвечают разумным приближениям.

Экспериментальные данные, иллюстрирующие соотношение (11.9) для кремния, приведены на рис. 11.10<sup>2)</sup>. При 300°K произведение  $np$  для германия равно  $3,6 \cdot 10^{27} \text{ см}^{-6}$ , а для кремния  $4,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-6}$ ; при расчете предполагается, что  $m_e = m_h = m$ .

Поскольку произведение электронной и дырочной концентраций является при заданной температуре постоянной величиной, не зависящей от концентрации примесей, то при введении небольшого количества примеси, увеличивающей, скажем,  $n$ , должна понизиться  $p$ . Этот результат важен для практики: с помощью введения подходящих примесей мы можем снизить

<sup>1)</sup> Из соображений кинетики ясно, что произведение  $np$  постоянно при заданной температуре. Предположим, что равновесное распределение электронов и дырок поддерживается облучением кристалла фотонами, испускаемыми абсолютно черным телом. Фотоны порождают пары электрон — дырка с быстротой  $A(T)$ , а быстрота рекомбинации (реакция  $e + h = \text{фотон}$ ) пусть равна  $B(T)np$ . Тогда

$$\frac{dn}{dt} = A(T) - B(T)np = \frac{dp}{dt}.$$

При равновесии  $dn/dt = 0$ ,  $dp/dt = 0$ , так что  $np = A(T)/B(T)$ .

<sup>2)</sup> В подписи к рис. 11.10 приведено выражение для  $np$ , записанное так, чтобы соответствовать приведенным экспериментальным данным для кремния. Коэффициент перед  $\exp(-E_g/k_B T)$  в этом случае заметно больше, чем рассчитанный по формуле (11.9). Если ширина щели  $E_g$  зависит от температуры (как это и есть в данном случае) и эта зависимость имеет, например, вид  $E_g(T) = E_g(0)(1 - \alpha T)$ , то в первом приближении перед  $\exp(-E_g(0)/k_B T)$  появится множитель вида  $\exp(\alpha E_g/k_B)$ , не зависящий от температуры.

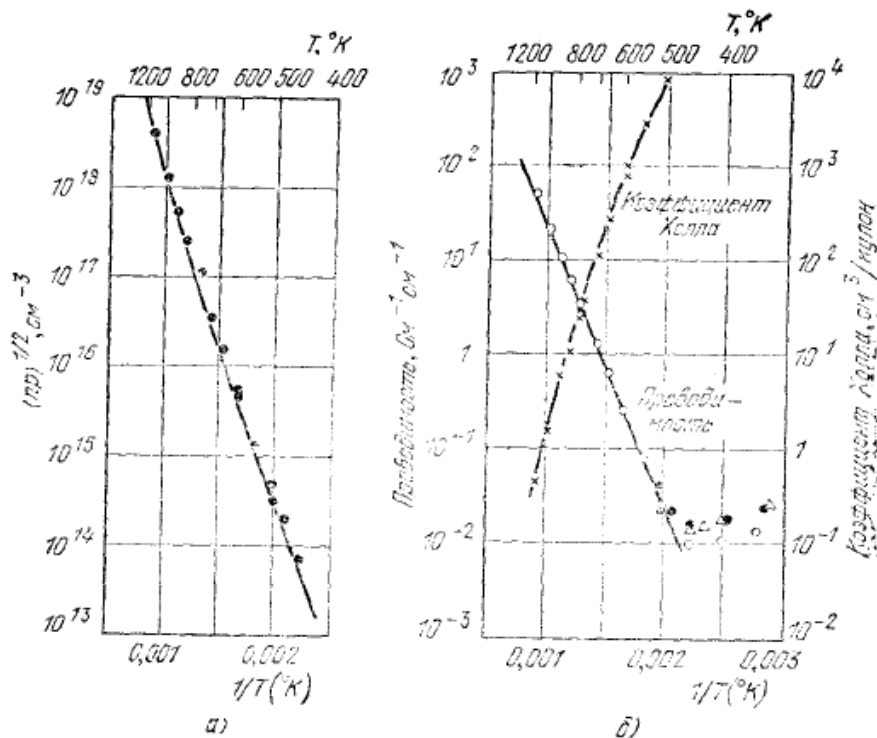


Рис. 11.10. а) Зависимость логарифма произведения концентраций носителей  $(np)^{1/2}$  в кремнии в области собственной проводимости от обратной абсолютной температуры. Точками показаны результаты экспериментов. Жирная линия — эмпирическая зависимость, полученная по точкам для температур выше  $700^\circ\text{K}$ :  $np = 1,5 \cdot 10^{23} T^3 \exp(-1,21/k_B T)$ ; здесь постоянная Больцмана  $k_B$  выражена в эВ/°K. Отсюда можно получить ширину энергетической щели:  $E_g(T=0) = 1,21$  эВ. б) Проводимость и коэффициент Холла в области собственной проводимости для кремния. (Из работы Морина и Мейта [2].)

полную концентрацию носителей  $n + p$ , иногда даже очень сильно. Такое снижение называется *компенсацией* одних примесей добавлением других.

### КОНЦЕНТРАЦИЯ СОБСТВЕННЫХ НОСИТЕЛЕЙ

В полупроводнике с собственной проводимостью число электронов равно числу дырок, поскольку, покидая валентную зону под действием теплового возбуждения, каждый электрон создает единственную дырку. Таким образом, из формулы (11.9), введя индекс  $i$  (intrinsic — собственная), получим:

$$n_i = p_i = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \quad (11.10)$$

Число возбужденных собственных носителей экспоненциально зависит от  $E_g/2k_B T$ , где  $E_g$  — ширина энергетической щели. Полагая равными (11.5) и (11.8), получим:

$$\exp\left(\frac{2\mu}{k_B T}\right) = \left(\frac{m_h}{m_e}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right), \quad (11.11)$$

или, разрешая (11.11) относительно химического потенциала,

$$\mu = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (11.12)$$

Если  $m_h = m_e$ , то  $\mu = E_g/2$ , т. е. уровень Ферми лежит в середине запрещенной зоны.

На первый взгляд это утверждение не согласуется с общим результатом теории о том, что в среднем вероятность заполнения уровня Ферми равна  $1/2$ ; однако, если бы уровню Ферми соответствовало какое-либо состояние, то вероятность того, что оно было бы занято, действительно равнялась бы  $1/2$ .

**Подвижность в области собственной проводимости.** Подвижность <sup>1)</sup> определяется как дрейфовая скорость, отнесенная к единице напряженности электрического поля:

$$\mu = \frac{|v|}{E}.$$

Знак ее считается положительным как для электронов, так и для дырок, хотя направления их дрейфа противоположны.

В идеальном полупроводнике с собственной проводимостью подвижность определяется рассеянием на решетке, т. е. столкновениями электронов с фононами (электрон-фононным взаимодействием). В реальных полупроводниках с собственной проводимостью всегда имеется некоторое количество примесных атомов, которые и обуславливают в основном рассеяние электронов при низких температурах, когда фононы отсутствуют, однако при высоких температурах преобладает рассеяние на колебаниях решетки.

Электрическая проводимость при наличии одновременно электронов и дырок определяется суммой вкладов от каждого из типов носителей:

$$\sigma = (ne\mu_e + p\mu_h), \quad (11.13a)$$

где  $n$  и  $p$  — концентрации соответственно электронов и дырок. Сравнивая это выражение с формулой  $\sigma = ne^2\tau/m$  для «статической» проводимости, получаем:

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e}; \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h}. \quad (11.13b)$$

Подвижности, по-видимому, зависят от температуры по обыкновенному степенному закону. В области собственной проводимости зависимость от температуры определяется в основном экспоненциальной зависимостью  $\exp(-E_g/2k_B T)$  концентрации

<sup>1)</sup> Поскольку подвижность мы обозначаем буквой  $\mu$ , т. е. той же, что и химический потенциал, то, во избежание недоразумений, эта буква, используемая в смысле подвижности, будет снабжаться индексами:  $\mu_e$  (для электронов) или  $\mu_h$  (для дырок), так что далее будут встречаться в качестве подвижностей лишь  $\mu_e$  и  $\mu_h$ .

ТАБЛИЦА 11.2

## Подвижность носителей при комнатной температуре

Кристалл	Подвижность, см <sup>2</sup> /В·сек		Кристалл	Подвижность, см <sup>2</sup> /В·сек	
	электроны	дырки		электроны	дырки
Алмаз	1800	1200	GaSb	4000	1400
Si	1300	500	PbS	550	600
Ge	4500	3500	PbSe	1020	930
InSb	77000	750	PbTe	1620	750
InAs	33000	460	AgCl	50	—
InP	4600	150	KBr (100 °K)	100	—

Большинство приведенных значений обусловлены, по-видимому, решеточным рассеянием. Более полные данные имеются в справочнике [4].

носителей. Это обстоятельство и позволяет использовать данные по проводимости для нахождения ширины запрещенной зоны.

Экспериментальные значения подвижности <sup>1)</sup> при комнатной температуре приведены в табл. 11.2. Для сравнения укажем, что в меди при комнатной температуре подвижность электронов составляет лишь 35 см<sup>2</sup>/В·сек. Для большинства кристаллов, указанных в табл. 11.2, приведенные значения подвижности обусловлены, вероятно, решеточным рассеянием, т. е. рассеянием на фононах. В кристаллах с узкой запрещенной зоной электроны обладают обычно более высокими значениями подвижности. Как отмечалось в гл. 10, при узкой запрещенной зоне эффективные массы малы, что согласно (11.13б) приводит к высоким значениям подвижности. Наибольшее значение подвижности электронов в полупроводниках наблюдалось в кристаллах PbTe при 4 °K; это значение равно 5·10<sup>6</sup> см<sup>2</sup>/В·сек.

В системе СГС подвижность выражается в единицах см<sup>2</sup>/(СГСЭ-ед. потенциала)·сек; эта единица численно в 300 раз больше обычно применяемой единицы практической системы 1 см<sup>2</sup>/В·сек.

## ПРИМЕСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Некоторые примеси и некоторые виды дефектов решетки могут весьма существенным образом влиять на электрические свойства полупроводников. Например, добавление в кремний бора в количестве одного атома на 10<sup>5</sup> атомов кремния увеличивает проводимость при комнатной температуре в тысячу раз по сравнению с чистым кремнием. В сложных полупроводниках недо-

<sup>1)</sup> Сведения о подвижности электронов в кристаллах галогенидов щелочных металлов имеются в статье Арениля и Брауна [8].

статок (по сравнению со стехиометрическим составом) одного из компонентов может давать тот же эффект, что и примесь; такие полупроводники называют полупроводниками с нарушенным стехиометрическим составом (*deficit semiconductors*) (см. задачу 11.5). Небольшая добавка примеси к полупроводнику называется *легированием*.

Рассмотрим конкретный пример влияния примесей на свойства кремния и германия. Эти элементы кристаллизуются в структуре алмаза (рис. 1.29). Каждый атом образует четыре ковалентные связи, по одной с каждым из четырех ближайших соседей, в соответствии со своей химической валентностью, равной четырем. Если пятивалентный атом примеси, например фосфора, мышьяка или сурьмы, замещает в решетке нормальный атом, то после образования четырех ковалентных связей с ближайшими соседями останется один валентный электрон; такой способ внедрения примеси искажает решетки минимально возможным образом.

### ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

На рис. 11.11 схематически изображена структура, в которой у атома примеси, потерявшего электрон, возник избыточный положительный заряд. Измерения постоянной решетки подтверждают, что пятивалентные атомы примеси действительно скорее замещают в решетке нормальные атомы, чем располагаются в междоузлиях. Атомы примеси, способные отдавать при ионизации электроны, называют *донорами*. В целом же кристалл остается нейтральным, поскольку электрон остается в кристалле.

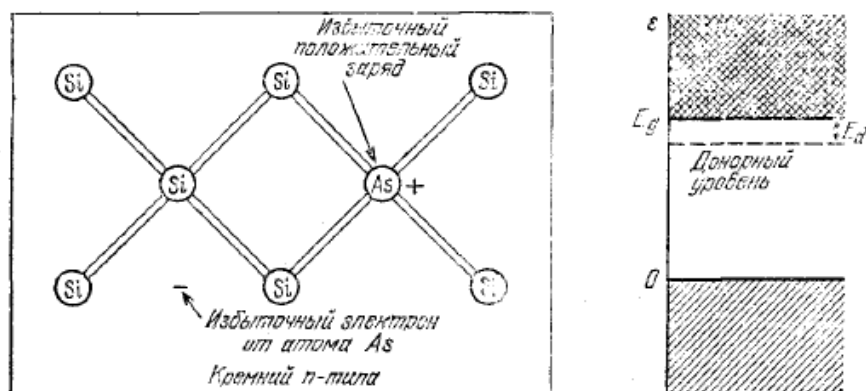


Рис. 11.11. Расположение зарядов в решетке кремния при наличии атома примеси мышьяка. Мышьяк (As) имеет пять валентных электронов, а кремний (Si) — только четыре. Таким образом, четыре электрона As образуют тетраэдрические ковалентные связи, подобные связям Si, а пятый электрон осуществляет проводимость. Атом мышьяка называется *донором* (донорным атомом), поскольку при ионизации он отдает электрон в зону проводимости.

Избыточный электрон движется в кулоновском поле примесного атома с потенциалом  $e/er$ , где  $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость ковалентного кристалла. Множитель  $1/\epsilon$  учитывает уменьшение кулоновских сил, действующих между зарядами, обусловленное электронной поляризацией среды. Такая трактовка пригодна для орбит, достаточно больших по сравнению с расстоянием между атомами, и для медленных движений электрона, таких, что орбитальная частота мала по сравнению с частотой  $\omega_g$ , соответствующей ширине запрещенной зоны. Эти условия хорошо выполняются для внешних электронов атомов P, As или Sb при введении их в качестве доноров в кристаллы Ge или Si.

Оценим теперь энергию связи донорной примеси. Боровскую теорию водородного атома легко изменить для нашего случая, вводя диэлектрическую проницаемость среды и эффективную массу электрона в периодическом поле кристалла.

Энергия связи электрона в атоме водорода равна  $-e^4m/2\hbar^2$  в системе СГС или  $-e^4m/2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2$  в системе СИ. В случае полупроводника следует заменить  $e^2$  на  $e^2/\epsilon$  и  $m$  на  $m^*$ ; в результате мы получим выражение для энергии ионизации донора в полупроводнике:

$$(СГС) \quad E_d = \frac{e^4 m^*}{2\epsilon^2 \hbar^2}; \quad (СИ) \quad E_d = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2}. \quad (11.14)$$

Боровский радиус орбиты электрона в атоме водорода в основном состоянии имеет вид  $\hbar^2/me^2$  в системе СГС или  $4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$  в системе СИ. Итак, для боровского радиуса донора получим:

$$(СГС) \quad a_d = \frac{\epsilon\hbar^2}{m^*e^2}; \quad (СИ) \quad a_d = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m^*e^2}. \quad (11.15)$$

Применение этого результата к германию и кремнию затруднено анизотропным характером эффективной массы электрона проводимости; этот вопрос будет рассмотрен ниже. Однако поправка к энергии донора, связанная с диэлектрической проницаемостью, наиболее важна, поскольку последняя входит в выражение для энергии (11.14) в квадрате, а эффективная масса — лишь в первой степени.

Общее представление об энергии примесных уровней можно получить, воспользовавшись усредненным значением для анизотропной эффективной массы: мы будем считать  $m^* \approx 0,1m$  для электронов в германии и  $m^* \approx 0,2m$  для электронов в кремнии. В качестве примера приведем типичные значения статической диэлектрической проницаемости: 5,5 у алмаза, 11,7 у кремния, 15,8 у германия. У некоторых полупроводниковых кристаллов статическая диэлектрическая проницаемость много больше: 205 у PbS, 400 у PbTe, 1770 у SnTe.

Энергия ионизации свободного атома водорода равна 13,6 эВ. Для германия энергия ионизации донора  $E_d$  в нашей модели



ТАБЛИЦА 11.3

Энергии ионизации доноров  $E_d$  (в эВ)  
в германии и кремнии

Донорами служат примесные атомы  
пятивалентных элементов.

	P	As	Sb
Si	0,045	0,049	0,039
Ge	0,0120	0,0127	0,0096

составляет 0,006 эВ, что соответствует умножению на коэффициент  $m^*/m_e = 4 \cdot 10^{-4}$ ; соответствующий результат для кремния составляет 0,02 эВ. Расчет (см. [9—11], а также [12], гл. 14) с использованием всех компонент тензора анизотропной массы дает 0,00905 эВ для германия и 0,0298 эВ для кремния. Латтинджер и Кон рассматривали также уточнения таких расчетов для кремния. Наблюдаемые значения энергий ионизации доноров приведены в табл. 11.3.

Радиус первой боровской орбиты увеличивается в  $\epsilon m/m^*$  раз по сравнению со значением 0,53 Å для свободного атома водорода. Соответствующий радиус составляет  $160 \cdot 0,53 \approx 80$  Å для германия и  $60 \cdot 0,53 \approx 30$  Å для кремния. Эти радиусы столь велики, что орбиты примесных атомов перекрываются даже при относительно низких концентрациях примесей.

Подобно тому как введение в Ge или Si примеси атомов пятивалентного элемента приводит к появлению электронов,

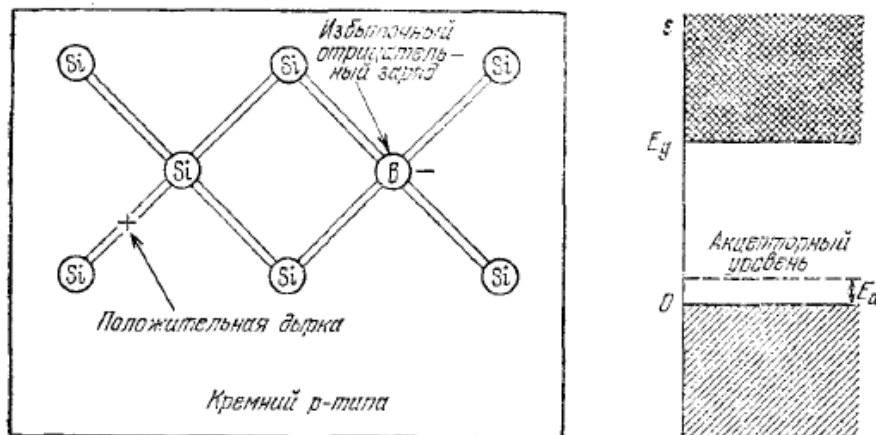


Рис. 11.12. Атом бора (В) имеет только три валентных электрона; он может «укомплектовать» свои тетраэдрические связи, лишь «заимствовав» один электрон из связи Si—Si, образуя дырку в валентной зоне кремния. Образовавшаяся положительная дырка принимает участие в проводимости. Атом бора называется *акцептором* именно потому, что при ионизации захватывает электрон из валентной зоны. При абсолютном нуле дырка становится связанной.

ТАБЛИЦА 11.4

Энергии ионизации акцепторов  $E_a$  (в эВ) в германии и кремнии

Акцепторами служат примесные атомы трехвалентных элементов.

	B	Al	Ga	In
Si	0,045	0,057	0,065	0,16
Ge	0,0104	0,0102	0,0108	0,0112

введение примеси атомов трехвалентных элементов приводит к появлению дырок (см. рис. 11.12). Типичными трехвалентными примесями являются B, Al, Ga и In. Такие примеси называются *акцепторами*, поскольку они могут захватывать электроны из валентной зоны, создавая в ней подвижные дырки.

При ионизации акцептора и образовании дырки потребляется некоторое количество энергии. (В принципе задача об акцепторах аналогична задаче о донорах, хотя построение соответствующей наглядной модели потребует от читателя некоторого усилия. В обычной схеме энергетических зон электрон, приобретая энергию, перемещается вниз.)

Экспериментальные значения энергий ионизации акцепторов в германии и кремнии приведены в табл. 11.4. Видно, что энергии ионизации акцепторов того же порядка величины, что и энергии ионизации доноров. Боровская модель с теми же изменениями, что для электронов, качественно применима и для дырок, но расчет эффективной массы для германия и кремния сильно усложняется из-за необходимости учета вырождения, существующего, как мы увидим, в верхней части валентной зоны<sup>1)</sup>.

Взглянув на табл. 11.3 и 11.4, можно заметить, что энергии ионизации доноров и акцепторов сравнимы с  $k_B T$  при комнатной температуре ( $k_B T = 0,026$  эВ). Поэтому тепловая ионизация доноров и акцепторов существенно сказывается на проводимости германия и кремния при комнатной температуре. Если, например, атомов донора существует больше, чем атомов акцептора, тепловая ионизация будет поставлять в зону проводимости избыточные электроны и проводимость образца будет определяться в основном электронами (отрицательными зарядами). В таком случае говорят, что материал относится к *n*-типу. Если же преобладают акцепторы, то в валентной зоне образуются избыточные дырки (положительные заряды), которые в основном и обуславливают проводимость. В этом случае материал

<sup>1)</sup> См. в связи с этим работу Липари и Балдереша [13].

относят к *p*-типу. Во многих случаях тип полупроводника (*n*-тип или *p*-тип) можно грубо примерно определить по знаку э. д. с. Холла (см. гл. 8).

Другим простейшим лабораторным методом может служить определение знака термо-э. д. с. Если два конца образца находятся при различных температурах, то носители тока стремятся концентрироваться на более холодном конце<sup>1)</sup>. Избыточная концентрация, превышающая концентрацию, соответствующую локальному тепловому равновесию, приводит к возникновению разности потенциалов, знак которой определяет знак заряда носителей тока.

Напомним, что в отсутствие примесей, когда число электронов равно числу дырок, полупроводник называется собственным. Концентрация электронов при собственной проводимости  $n_i$  при 300°К равна  $6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup> для германия и  $7 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup> для кремния; удельное сопротивление материала с собственной проводимостью равно 43 Ом·см для германия и  $2,6 \cdot 10^5$  Ом·см для кремния. Минимальная достигнутая в настоящее время концентрация примесей составляет примерно  $10^{10}$  атомов на 1 см<sup>3</sup>, так что проводимость германия может быть собственной при комнатной температуре, чего нельзя сказать о кремнии.

Примеси, не способные к ионизации, не влияют на концентрацию носителей и могут присутствовать и в больших количествах — электрические измерения не обнаруживают их.

### ТЕПЛОВАЯ ИОНИЗАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ

Расчет концентрации электронов проводимости, освобожденных при ионизации доноров, аналогичен стандартному в статистической механике расчету тепловой ионизации атомов водорода. Если акцепторы отсутствуют, то в предельном случае низких температур ( $k_B T \ll E_d$ ) для *n* получим результат:

$$n \approx (n_0 N_d)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right), \quad (11.16)$$

где  $n_0 \equiv 2(m_e k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ ,  $N_d$  — концентрация доноров. Чтобы получить выражение (11.6), мы применяем законы химического равновесия к отношению концентраций, а именно:

$$\frac{[e][N_d^+]}{[N_d]} = \text{функция температуры,}$$

а затем полагаем

$$[N_d^+] = [e] = n.$$

<sup>1)</sup> Это утверждение следует из рассмотрения, приведенного в книге Киттеля [6], см. формулу (11.83).

Аналогичный результат справедлив и для акцепторов; его легко получить, вводя соответствующие изменения в ход рассуждений и предполагая, что доноры отсутствуют. Если концентрации доноров и акцепторов сравнимы по величине, то ситуация резко усложняется и соответствующие уравнения решаются численными методами.

**Подвижность носителей тока при наличии примесей.** При относительно малом количестве примесных атомов или при высоких температурах подвижность носителей тока определяется их рассеянием на фонах. При повышении концентрации примесей может оказаться существенным рассеяние на примесных атомах. Характер рассеяния на примесях будет зависеть от того, нейтральны или ионизованы примесные атомы. Для нейтральных примесных атомов задача эквивалентна случаю рассеяния электрона на атоме водорода. Заметим, что в кристалле площадь первой борновской орбиты возрастает в  $(\epsilon m/m^*)^2$  раз. Точное решение задачи о сечении рассеяния на нейтральной примеси в том диапазоне энергий, который представляет интерес для полупроводников, весьма сложно.

Рассеяние носителей на ионизованных донорах или акцепторах рассмотрели Конуэлл и Вайскопф, которые использовали формулу рассеяния Резерфорда.

Рассеяние на примесях снижает подвижность; это иллюстрирует рис. 11.13, на котором приведены экспериментальные данные для подвижности электронов в AgCl.

**Анализ экспериментальных результатов.** Довольно полное представление о физических свойствах и поведении полупроводников можно получить из измерений зависимости электропроводности и коэффициента Холла от температуры и от количества примесей в широком диапазоне этих параметров<sup>1)</sup>.

Для простого металла коэффициент Холла имеет вид

$$R_H = - \frac{1}{nes},$$

где  $n$  — концентрация электронов. В полупроводниках связь между  $R_H$  и  $n$  может быть несколько иной в соответствии с характером зависимости скорости электрона от длины свободного пробега. На рис. 11.14, а приведены для ряда образцов кремния, легированного мышьяком в качестве донора, кривые температурной зависимости концентрации носителей тока (электронов), рассчитанные по результатам измерений э. д. с. Холла. При температурах выше комнатной практически все доноры ионизованы. Ниже 100°К концентрация носителей тока (электронов) уменьшается, так как часть доноров становятся неионизованными.

<sup>1)</sup> Первые обстоятельные исследования германия проведены в работах [14, 15], кремния — в работе [2].

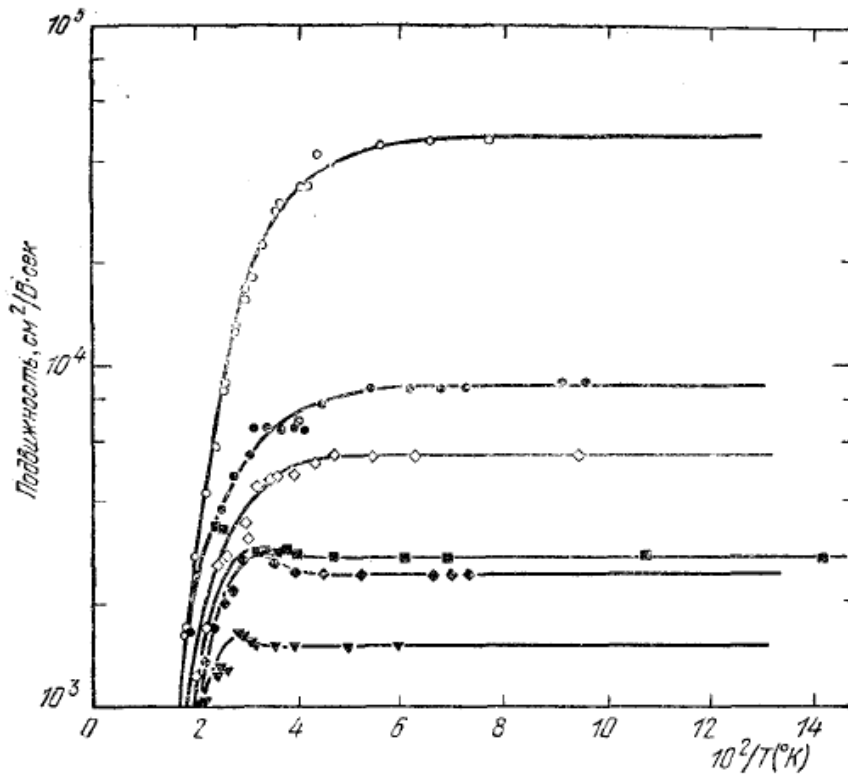


Рис. 11.13. Подвижность электронов в кристаллах AgCl с различным количеством примесей. Максимальное измеренное значение подвижности равно 45 000 см<sup>2</sup>/В·сек. При низких температурах подвижность ограничивается степенью чистоты кристалла (количеством примеси), а при высоких — рассеянием на оптических фононах. (По Т. Мазуми, Р. Аренкилю и Ф. Брауну.)

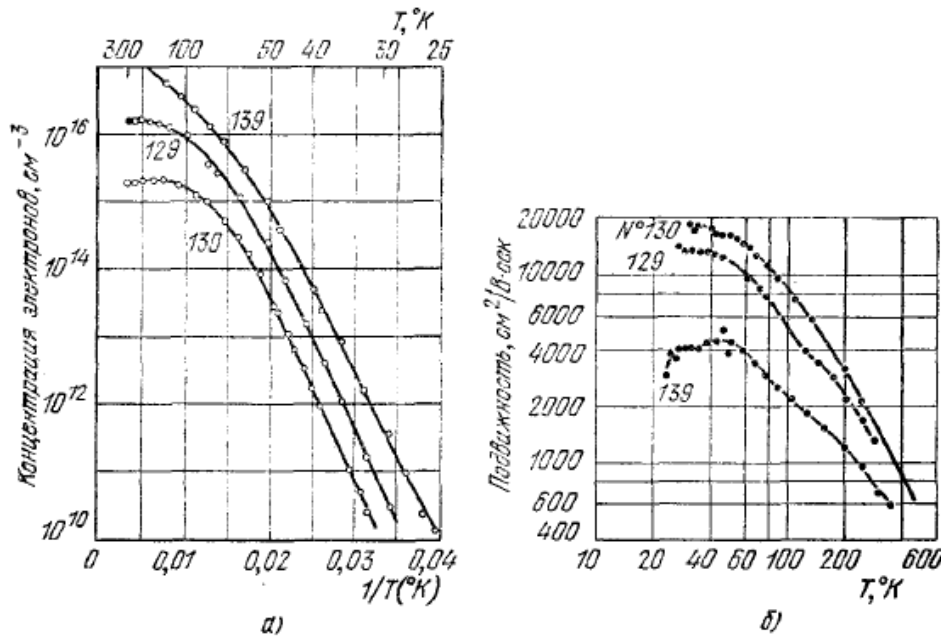


Рис. 11.14. Температурная зависимость концентрации электронов — носителей тока (а) и холловской подвижности (б) для трех образцов кремния с примесью мышьяка. (По Морину и Мейта.)

Если в протекающем электрическом токе преобладает какой-либо один тип носителей, то их подвижность  $\mu$  можно вычислить (с точностью до множителя порядка единицы), просто перемножив проводимость и коэффициент Холла:

$$\text{(СГС)} \quad c |R_H| \sigma = c \left( \frac{1}{nec} \right) \left( \frac{ne^2\tau}{m^*} \right) = \frac{e\tau}{m^*} = \mu; \quad (11.17)$$

$$\text{(СИ)} \quad |R_H| \sigma = \left( \frac{1}{ne} \right) \left( \frac{ne^2\tau}{m^*} \right) = \frac{e\tau}{m^*} = \mu.$$

Произведение  $c |R_H| \sigma$  или  $|R_H| \sigma$  называется *холловской подвижностью*. На рис. 11.14, б приведены кривые температурной зависимости холловской подвижности для трех образцов кремния, легированного мышьяком в качестве донора.

### ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ

На рис. 11.15 приведена схема зоны проводимости и валентной зоны для германия, полученная из теоретических расчетов с учетом имеющихся экспериментальных результатов.

Верхний край валентной зоны кристалла германия (а также и кремния) находится при  $k = 0$ . Его положение может быть рассчитано по энергиям состояний  $p_{3/2}$  и  $p_{1/2}$  свободного атома. Это с очевидностью следует из расчета волновых функций в приближении сильной связи. Уровень  $p_{3/2}$  четырехкратно вырожден, как и в свободном атоме; этим четырем состояниям отвечают магнитные квантовые числа  $m_l = \pm 3/2$  и  $m_l = \pm 1/2$ . Уровень  $p_{1/2}$  вырожден двукратно, и соответственно  $m_l = \pm 1/2$ . Уровень  $p_{3/2}$  выше, чем  $p_{1/2}$ ; эта разность энергий характеризует спин-орбитальное взаимодействие. Нижний край зоны проводимости лежит, однако, не при  $k = 0$ . Это подтверждается как экспериментами по циклотронному резонансу, так и данными по оптическому поглощению, соответствующему непрямым переходам (см. рис. 11.6, б).