

# SZENNYEZŐ ATOMOK A FÉLVEZETŐ KRISTÁLYOKBAN

B. M. VUL

A SZOVJETUNIÓ TUDOMÁNYOS AKADÉMIAJÁNAK LEVELEZŐ TAGJA

[Beérkezett 1967. október 30-án]

## I. Bevezetés

A félvezetők tulajdonságait nagymértékben a bennük levő szennyezők határozzák meg. Ezért fordítanak különös figyelmet az ultra-tiszta félvezetőkre bevitt szennyezők tanulmányozására a félvezető-elektronika létrejöttének kezdete óta.

Különösen érdekesek azok a szennyező atomok, amelyek külső elektronjainak energiaszintjei a félvezető tiltott sávjában a valencia- sáv teteje vagy a vezetési sáv alja közelében helyezkednek el. Általában ezek olyan atomok, amelyek vegyértékeinek száma  $\pm 1$ -gyel tér el a félvezetőt alkotó atomok vegyértékének számától. Az olyan anyagokban, mint a germánium és szilícium, ezek a szennyezők a Mendelejev-féle periódusos rendszer III. és V. csoportjának elemei.

## II. Sekély szennyező nívók

Ha például a germániumba arzént viszünk be, akkor az arzénatomok helyettesítik az alaprácsban a germániumatomokat és négy vegyértékelektronnal létesítenek kötést a szomszédos germániumatomokkal. Mivel az As atomok öt vegyértékűek, így egy elektron nem vesz részt a kovalens kötések kialakításában, ezért kötése eléggé gyenge saját atomjához. A kötési energia ez esetben kísérletileg meghatározható, ha a Hall-effektus segítségével mérjük a vezetési elektronok számának változását a hőmérséklet függvényében. A számítás eredményeképpen azt kapjuk, hogy megfelelő kis hőmérsékleten, amikor  $E_i/kT \gg 1$ , ahol  $E_i$  a kötési vagy ionizációs energia,  $k$  a Boltzmann állandó és  $T$  az abszolút hőmérséklet, az elektronok koncentrációja:

$$n \sim \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

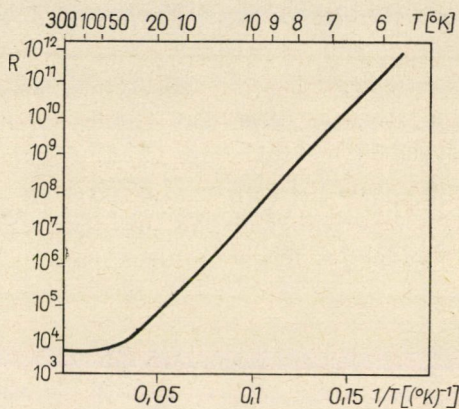
Az 1. ábrán látható a Hall-effektus hőmérsékletfüggésének méréséből kapott tipikus eredmény [1] adatai alapján,  $\log R = \varphi(1/T)$  alakban, ahol  $R$  a Hall-állandó  $1/ne$ . Az 1. ábrán látható egyenes hajlásszögéből kiszámítható

az  $E_i$  ionizációs energia. Az  $E_i$  értékei különböző szennyező atomokra germánium- és szilíciumkristályokban az I. táblázatban láthatók.

I. táblázat

A szennyező atomok ionizációs  $E_i$  energiája germániumban és szilíciumban (R. A. SMITH nyomán)

A szennyező atom	B	Al	Ga	In	P	As	Sb
Germánium [meV]	10,4	10,2	10,8	11,2	12	12,7	9,6
Szilícium [meV]	45	57	65	16	44	49	39



1. ábra

A III. és V. csoportba tartozó szennyező atomoknak a 4 vegyértékű félvezetőkben kapott ionizációs energiaértékei lehetővé teszik, hogy az 5 és 3 vegyértékű atomok többletelektronjainak állapotát analógnak tekintsük a hidrogénatom elektronállapotával. A kristályrácsba beépült szennyező atomok jelentős része úgy tekinthető, mint egyszerűen töltött mag, amely pozitíven töltött az 5 vegyértékű és negatívan töltött a 3 vegyértékű atom esetében. Ilyen körülmények között a többletelektron vagy lyuk kötési energiája:

$$E_i = E_H \frac{m^*}{m\varepsilon^2},$$

ahol  $E_H$  a hidrogénatom ionizációs energiája, amely 13,6 eV;  
 $\varepsilon$  a félvezető dielektromos állandója;  
 $m^*$  a töltéshordozó effektív tömege;  
 $m$  a szabad elektron tömege.

A „Bohr-sugár” alapállapotban:

$$r_b = r_H \frac{m}{m^*} = \frac{\hbar^2}{m^* e^2},$$

ahol  $r_H$  az első Bohr-sugár a hidrogénatomban, amelynek értéke  $0,5 \cdot 10^{-8}$  cm.

$\varepsilon$  értéke egyenlőnek vehető a makroszkópikus dielektromos állandó értékével, amikor  $\varepsilon$  elegendően nagy és nagy érték. Ilyen esetben a bemutatott elemi számítás jó közelítést ad. Azokban az anyagokban, amelyekben  $\varepsilon$  kicsiny, az elektron többnyire a mag közelében tartozózik a rácsállandóval összemérhető távolságban és ekkor az  $E_i$  meghatározására pontosabb számítási módszert kell alkalmazni.

### III. A szennyező atomok ütközéses ionizációja kis hőmérsékleteken

Amikor a hőmérséklet olyan kicsiny, hogy  $kT \ll E_i$ , a domináló szennyező többlet atomjai kihasználatlanok maradnak. A germániumban, mint említettük, a sekély nivójú szennyezők ionizációs energiája közelítőleg 0,01 eV. Nagyon alacsony hőmérsékleteken pedig a kis szennyező-koncentrációt tartalmazó kristályokban az elektronok vagy lyukak szabad úthosszát csupán a rács akusztikus rezgéseiből adódó szórás korlátozza. Ekkor a szabad úthossz értéke:

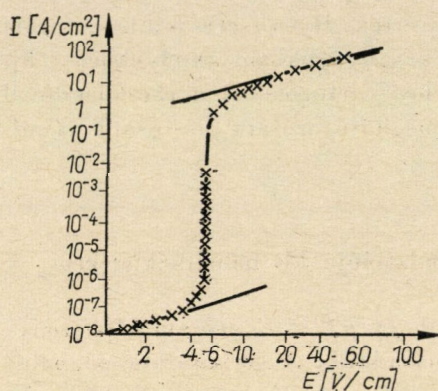
$$\lambda = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{T} \text{ cm},$$

és héliumhőmérsékleteknél  $\lambda \simeq 10 \mu$ . A szennyező atomok kis ionizációs energiája és az elektronok nagy szabad úthossza elősegíti, hogy ilyen körülmények között aránylag kis villamos erőkterek esetén is intenzív ütközéses ionizáció jöhessen létre, mely az úgynevezett kis hőmérsékletű szennyezés átütéshez vezet [2].

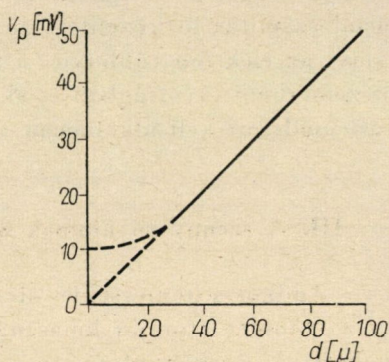
A 2. ábrán látható egy germánium minta áramfeszültség függésének tipikus görbéje  $T = 4,2$  °K-on, E. I. ZAVARICKAJA adatai alapján. Amint a  $j = \varphi(E)$  görbéből látható, igen gyenge terek esetén az áramfeszültség függés lineáris, majd a térerősség növelésével az áram gyorsabb növekedése figyelhető meg, ami kapcsolatos az elektronok felmelegedése miatt lecsökkent rekombinációs együtthatóval, végül pedig az  $E_c = 5$  V/cm térerősség elérésekor megindul az áram átütésre jellemző ugrásszerű növekedése. A Hall-effektus méréseiből megállapították, hogy  $E \simeq 4 E_c$  térerősségnél gyakorlatilag minden többlet-szennyező atom ionizálódik. Minthogy a szabad úthossz  $10 \mu$  nagyságrendű lehet, azért nem nehéz olyan mintákat készíteni, ahol  $d < \lambda$ . Ebben az esetben, természetesen az átütési feszültség nem lehet kisebb



az ionizációs potenciálnál. Az átütési feszültség függését a minta vastagságától kis hőmérsékletű szennyezéses átütés esetén a 3. ábra mutatja [3]. Mint ezekből az adatokból látható, az átütési feszültség,  $U$  lineárisan csökken a vastagsággal egészen  $U = U_i$  értékig, — ahol  $U_i$  — a szennyező atomok ionizációs potenciálja. Amikor a vastagság  $d < \lambda$  az átütési feszültség  $U_c = U_i$  függetlenül a vastagságtól.



2. ábra



3. ábra

#### IV. A szennyező atomok ionizációs energiája egytengelyű nyomás esetén

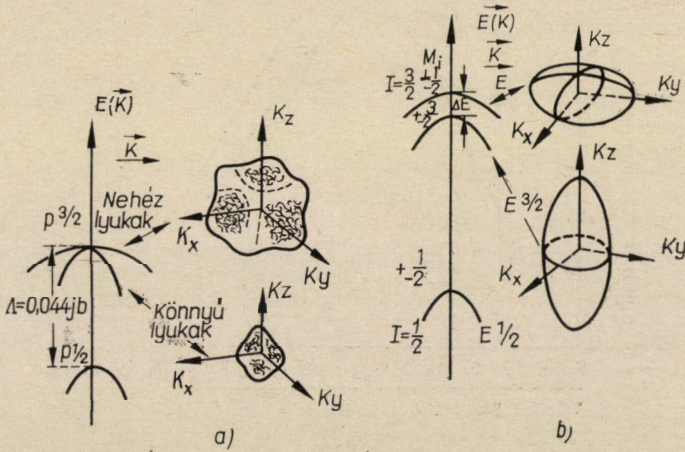
A vizsgált vékony minták között voltak olyanok, amelyek átütési feszültsége normális körülmények között kisebb volt, mint  $U_i$ . Néhány mintánál  $U_c$  lecsökkent 7 mV értékre. Az oka ennek valószínűleg a visszamaradó mechanikai feszültség volt. Mind kísérletileg [4], mind elméletileg [5] kimutatták, hogy a kis kötési energiával rendelkező akceptor szennyező ionizációs energiája csökken egytengelyű deformáció esetén. A germánium és szilícium valencia-sávja, hasonlóan néhány más félvezetőhöz, három zónából áll: a nehéz- és könnyű-lyukak zónájából, amelyeknek a  $K = 0$  helyen közös pontjuk van az  $\varepsilon = \varphi(K)$  görbéken, ahol  $\varepsilon$  az energia,  $K$  a lyukak kvaziimpulzusa, és egy harmadik zónából, amely a spin-arbitális kölesönhatás következtében elvált az előzőktől, ahogy ez a 4. ábrán látható. Az egytengelyű deformáció megszünteti a kristály köbös szimmetriáját és megszünteti az elfajulást a  $K = 0$  helyen. A deformálatlan kristályban, a hidrogénszerű szennyező atomban a lyukak állapota a két felső zónához tartozó blokkfüggvények kombinációjával írható le, a harmadik, alsó zónát pedig figyelmen kívül hagyják. Az egytengelyű deformáció a zónák felhasadásához és viszonylagos eltolódásukhoz vezet a  $k = 0$  pontban. A közöttük keletkező energiás

$$\Delta E = b \cdot \eta,$$

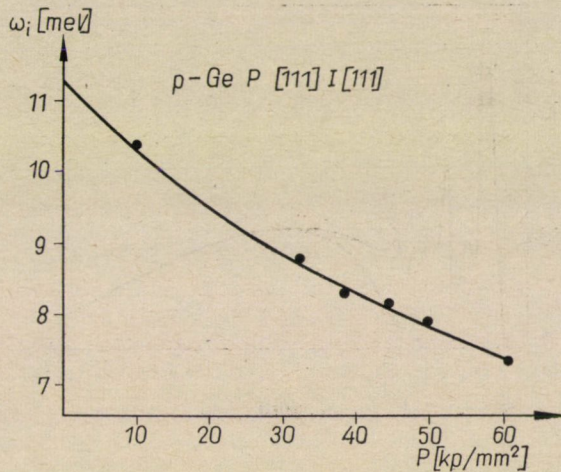


ahol  $b$  a deformációs potenciál,  
 $\eta$  a deformáció nagysága.

Ennek következtében megváltozik minden egyes zóna nagysága és következésképpen az  $E_i$  ionizációs energia is. Az [5] munkának megfelelően



4. ábra



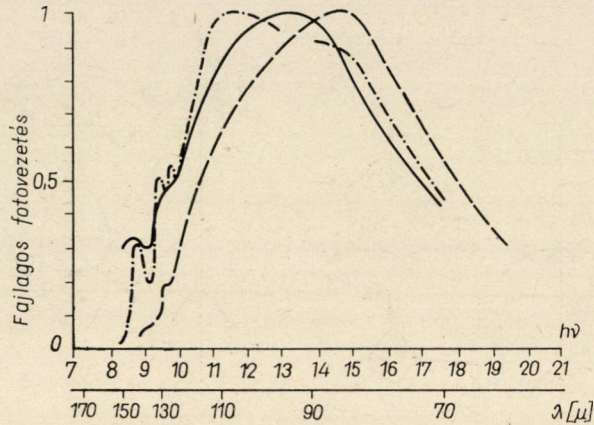
5. ábra

egytengelyű nyomás esetén  $E_i = E_\infty + E_i/\eta$ , ahol  $E_\infty$  és  $E_i$  állandók. Az 5. ábra [6] mutatja az ionizációs energiámérés eredményeit germániumban egytengelyű  $P$  nyomás esetén.

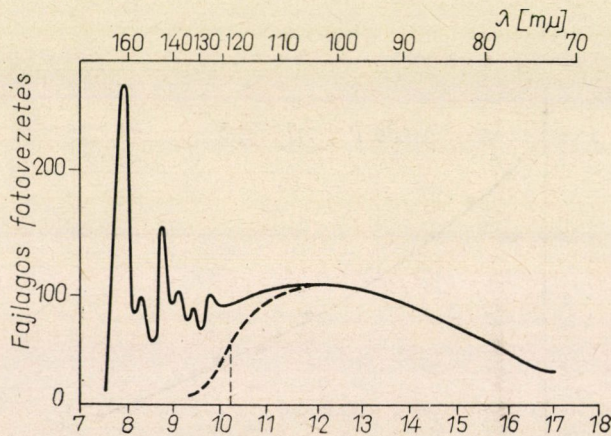


### V. A szennyező atomok foto és fototermikus ionizációja

A szennyező atomok ionizálhatók sugárzással is, ami megfigyelhető a fotovezetés-mérésekből. Ilyen mérések eredményét mutatja be a 6. ábra bór-akceptor szennyezőt tartalmazó germániumon  $T = 4,2^\circ\text{K}$  esetén I. V. KU-



6. ábra



7. ábra

CSERENKO adatai alapján. A fotoáram görbéinek eltolódása egytengelyű nyomás hatására az ionizációs energia lecsökkenésével magyarázható. Jelentős nagyságú fotoáram  $h\nu < E_i$  foton energiáknál érthetően azért figyelhető meg, mert a fény hatására gerjesztett szennyező atomok termikusan ionizálódnak ki. Különösen szemléletesen látszik ez a fotoáram  $h\nu$  görbéjén,  $T = 10^\circ\text{K}$  értéknél, amelyet T.M. LIFSIC és munkatársai [8] adatai alapján a 7. ábra

mutat. Addig, amíg a bór ionizációs energiája a germániumban  $E_i \approx 10$  meV a fotoáram színekpi eloszlásának görbéjén a bór gerjesztett állapotaira jellemző extrémumrendszer figyelhető meg  $h\nu < E_i$  értékeknél. A fotoáram az atomokban az elektronokat az alapállapotból gerjesztett állapotba viszi át, majd a rács hőrezgései szolgáltatják azt a hiányzó energiát, amely szükséges az elektronnak a vezetési sávba történő átdobásához. Ezek a mérések lehetővé teszik igen kis mennyiségű  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  nagyságrendű szennyező meghatározását a félvezetőben, valamint a gerjesztett állapotokon való megtapadás valószínűségének megállapítását, amely a kaszkád-rekombináció elmélet lényeges paramétere.

### V. Paramágneses rezonancia a szennyező atomokon

Amíg a szennyező atomok koncentrációja olyan kicsiny, hogy a közöttük levő közepes távolság

$$r_m \approx N^{-\frac{1}{3}} \ll r_e,$$

ahol  $N$  a szennyező atomok koncentrációja; és  
 $r_e$  a Bohr-sugár, a szennyező hidrogén-analóg atomjának alapállapotában —

addig az atomok egymástól elszigeteltnek tekinthetők. Ebben az esetben az *EPR* (elektronparamágneses rezonancia) színekép  $2y + 1$  vonalból áll, ahol  $y$  a mag spinje. A foszforatomoknál, ahol  $y = 1/2$ , a vonalak száma kettő.

A vonalak frekvenciái a spektrumban  $h\nu = h\nu_0 \pm 1/2A$ , ahol  $h = g\mu_0 H_0$ , és a hiperfinom csatolás állandója

$$A = \frac{16}{3} \pi \frac{M_d}{Y_d} \mu_e [\psi(o)]^2.$$

Itt  $g$  a spektroszkópikus felhasadás együtthatója;  
 $\mu_e$  a Bohr-magneton;  
 $H_0$  a külső mágnes térerőssége;  
 $X_d$  a donor mag spinje;  
 $[\psi(o)]^2$  az elektron-hullámfüggvény modulusának négyzete abban a pontban, ahol a mag helyezkedik el.

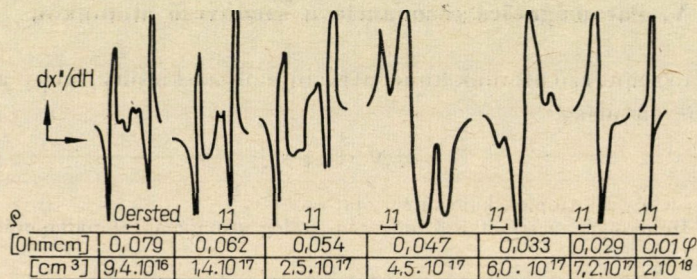
A szennyező atomok koncentrációjának növekedésével csökken a közöttük levő közepes távolság és ha a szennyező atomok megfelelő közelségbe kerülnek egymáshoz, észrevehetővé válik a térfogati egymásrahatás. Ez az *EPR* spektrumban úgy jelenik meg, hogy a hiperfinom kölcsönhatás (*HF*K) vonalai mellett megfigyelhetők a közöttük elhelyezkedő térfogati kölcsönhatás vonalai is.

A 8. ábrán foszforral adalékolt szilícium *EPR* spektruma látható, különböző foszforkoncentrációk mellett N. A. PENIN és B. G. ZSURKIN [9] adatai alapján. Kezdve a kb.  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  koncentrációtartománytól a *HF*K vonalak



intenzitása a koncentráció növelésével csökken, viszont a közöttük elhelyezkedő vonalak intenzitása nő, a térfogati egymáshatásnak és a szennyező atom-elektronok delokalizációjának észlelése mellett. Kb.  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  foszfor-koncentráció esetén a *HF*K vonalak eltűnnek és a térfogati kölcsönhatásnak csak egy vonala marad meg. Ilyen nagy koncentráció esetén a szennyező atomok már nincsenek izolálva egymástól és a szennyező állapotok sávot alkotnak. A térfogati kölcsönhatás vonalának szélessége

$$\Delta\nu \sim \exp\left(\frac{3}{4\pi N}\right)^{1/3} r_b.$$



8. ábra

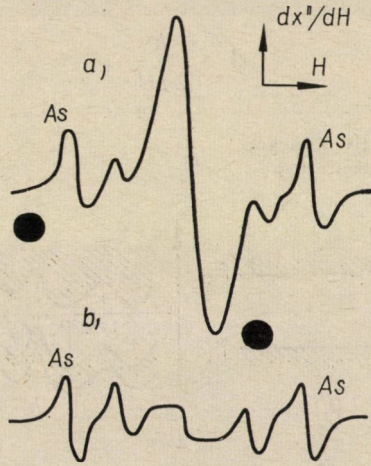
A foszfor effektív Bohr-sugara a szilíciumban N. A. PENIN becslése szerint  $r_b \approx 18 \text{ \AA}$ , ami közelítőleg egyezik más kísérletekből nyert adatokkal. A foszforatomok ionizációs energiája a szilíciumban  $\omega_i = 0,044 \text{ eV}$  és az első pálya Bohr-sugara

$$r_b = r_H \frac{E_H}{E_i \varepsilon} \approx \frac{0,5 \cdot 10^{-8} \cdot 13,6}{12 \cdot 0,044} \approx 13 \text{ \AA}.$$

Abban az esetben, ha a félvezető adalékolva van donor szennyezővel, amelynek koncentrációja  $N_d$  és ez részben kompenzálva van akceptorokkal, amelyek koncentrációja  $N_a$ , úgy az *EPR* vonalak intenzitása kis hőmérsékleteknél  $N_d - N_a$  értékkel arányos. A foszforral adalékolts és bórral különböző mértékben kompenzált szilícium *EPR* színeképe látható a 9. ábrán N. A. PENIN adatai alapján. A kompenzáló szennyező anyag koncentrációjának növekedése a különbség csökkenéséhez vezet, következésképpen csökken a vonalak intenzitása is. Mint a 9. ábrán látható, igen észrevehetően csökken a középső vonal intenzitása, amely a térfogati kölcsönhatást jellemzi. Ebből az következik, hogy donoroknak akceptorokkal történő kompenzációja esetén főleg nem az elszigetelt, hanem a delokalizált atomokról lépnek át elektronok, azokról, melyek részt vesznek a közeli donorokkal való kölcsönhatásban. Más szavakkal



kifejezve ez azt jelenti, hogy ezeknek az elektronoknak az energiája nagyobb, mint a lokalizáltaké, és ezért a delokalizált elektronok kisebb energiaráfordításával dobhatók át a vezetési sávba, mint a különálló atomokon lokalizáltak.



9. ábra

## VI. A szennyezőeloszlás ingadozása

Nagy mennyiségű szennyezőt tartalmazó félvezetőkben, amikor a kompenzáció nagyfokú, a szennyezők eloszlásának ingadozása lényegesen eltorzítja az energiaszerkezetet. A Debye-fluktuációs tartományok lineáris mérete,  $L$  egyenlővé tehető a hosszal az öntecs megszilárdulásának vagy a kompenzáló szennyező bediffundálásának  $T$  hőfokán:

$$L \simeq \sqrt{\frac{\epsilon k T}{N e^2}},$$

ahol  $k$  a Boltzmann-állandó,  
 $N$  a szennyező koncentrációja.

A részecskék száma ebben a tartományban  $NL^3$  és a töltésfluktuáció négyzetes középértéke

$$e^2 (\delta N)^2 \sim e^2 N L^3.$$

Így a töltésfluktuáció következtében kialakuló potenciálgödör közepes mélysége a következő összefüggésből határozható meg:

$$\sqrt{\overline{A^2}} \sim \frac{e^2}{\epsilon L} (N L^3)^{1/2} \simeq \frac{e^2}{\epsilon} (N L)^{1/2}.$$

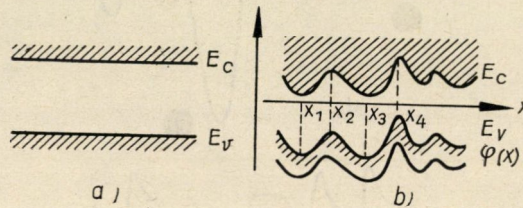


Ilyen módon a szennyezők eloszlásának ingadozása az energiasávok elhajlásához és bizonyos feltételek mellett úgynevezett „üstök” állapotokhoz vezet, amit vázlatosan a 10. ábra szemléltet [11].

Mint ismeretes, a potenciálgödrökben csak akkor lehetnek energianívók, ha azoknak a mélysége

$$\Delta > \frac{h^2}{2mL^2},$$

ahol  $m$  a részecske effektív tömege,  
 $L$  a potenciálgödör szélessége



10. ábra

Ha ez a feltétel teljesül, úgy az energiaszintek eloszlása és a sávok formája követi a „potenciál-relief”-et a térben. Egyes félvezetőkben azonban, mint például a gallium-arszenidben az elektronok és a lyukak effektív tömegénél mutatkozó nagy különbség miatt olyan helyzet állhat elő, amikor is az állapotok „üstöke” csak a vezetési sávban jelentkeznek, de hiányzik a valenciasávból, ami kihatással van a  $p$ - $n$  átmenetek  $I$ - $V$  karakterisztikájára és a félvezető optikai tulajdonságaira is [12].

#### IRODALOM

1. Заварицкая, Э. И.: Труды ФИАН 59 (1966), 59.
2. KAENIG, S. H.: Phys. Rev. 110 (1958), 986.
3. Vul, B. M.—Заварицкая, Э. И.—Давыдова, И. В.: ФТТ 5 (1963), 1107.
4. HALL, J. J.: Proc. Int. Conf. Semicond. Phys. Exeter 1962.
5. PRICE, P. J.: Phys. Rev. 124 (1961), 713.
6. Vul, B. M.—Кучеренко, И. В.: ДАН СССР 153 (1963), 1020.
7. Кучеренко, И. В. (в печати).
8. Лифшиц, Т. М.—Сидоров, В. И.: ФТТ 8 (1966), 2498.
9. Журкин, Б. Г.—Пенин, Н. А.: ФТТ 6 (1964), 1141.
10. Журкин, Б. Г.—Пенин, Н. А.—Волков, Б. А.: ФТТ 6 (1964), 2558.
11. Келдоше, Л. В.—Прошко, Г. П.: ФТТ 5 (1963), 3378.
12. Вуль, Б. М.—Заварицкая, Э. И.—Шотов, А. П.: ФТТ 6 (1964), 1465.