

М. Грундман

ОСНОВЫ ФИЗИКИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ

НАНОФИЗИКА
И ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ



Marius Grundmann

The Physics of Semiconductors

**An Introduction Including Nanophysics
and Applications**

Second Edition

With 247 Figures



Springer

М. Грундман

ОСНОВЫ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НАНОФИЗИКА И ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

2-е издание

*Перевод с английского
под ред. д-ра физ.-мат.
наук В.А. Гергеля*



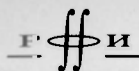
МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2012

2290

К 537.312

К 31.2

Г 90



Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 10-02-07018

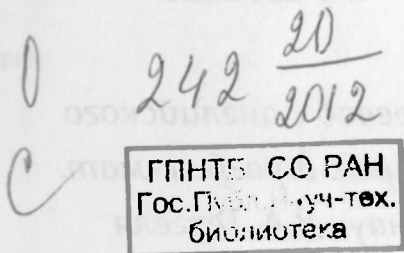
Грундман М. Основы физики полупроводников. Нанофизика и технические приложения. — 2-е изд. / Пер. с англ. под ред. В. А. Гергеля. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. — с. — ISBN 978-5-9221-1394-6.

В учебнике известного немецкого физика М. Грундмана излагаются как фундаментальные основы физики твердого тела, так и последние достижения в области физики полупроводников полупроводниковых приборов. Особое внимание уделяется оптоэлектронным и электроમેchanическим эффектам в сложных полупроводниковых структурах с микро- и наноразмерами функциональных элементов. Подробно рассматриваются приборные и схмотехнические реализации теоретических моделей. Изложены технические аспекты получения полупроводников изготовления полупроводниковых структур.

Во второе издание добавлены самые последние достижения в исследованиях органических магнитных полупроводников, нанотехнологий, тонкопленочных транзисторов, прозрачных проводящих оксидов, новых типов солнечных батарей.

Для научных работников и инженеров, работающих в области электроники и вычислительной техники, и студентов старших курсов соответствующих специальностей.

Перевод с английского: И.В. Ванюшина, А.В. Верховцевой, Н.М. Горшковой, В.А. Зимонина, Ю.И. Тишина.



ISBN 978-3-642-13883-6 (англ.)

ISBN 978-5-9221-1394-6

© Springer, 2010 (англ.)

© ФИЗМАТЛИТ, 2012 (русс.)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	13
Предисловие редактора перевода	16
Список сокращений	18
Список основных обозначений	25
Физические константы	30
1 Введение	31
1.1. Историческая справка	31
1.2. Лауреаты Нобелевских премий за открытия и изобретения в области физики полупроводников	39
1.3. Общая информация	40

I. Основы

2 Связи	47
2.1. Введение	47
2.2. Ковалентные связи	47
2.2.1. Электрон-электронная связь (47). 2.2.2. sp^3 -связь (47). 2.2.3. sp^2 -связь (51).	
2.3. Ионная связь	53
2.4. Смешанная связь	54
2.5. Металлическая связь	57
2.6. Ван-дер-Ваальсова связь	57
2.7. Оператор Гамильтона твердого тела	58
3 Кристаллы	60
3.1. Введение	60
3.2. Кристаллическая структура	60
3.3. Решетка	61
3.3.1. Элементарная ячейка (61). 3.3.2. Точечные группы (62). 3.3.3. Пространственные группы (64). 3.3.4. Двумерные решетки Бравэ (65). 3.3.5. Трехмерные решетки Бравэ (66). 3.3.6. Поликристаллические полупроводники (69). 3.3.7. Аморфные полупроводники (69).	
3.4. Важнейшие кристаллические структуры	71
3.4.1. Структура каменной соли (71). 3.4.2. Структура CsCl (71). 3.4.3. Структура алмаза (71). 3.4.4. Структура цинковой обманки (72). 3.4.5. Структура вюрцитита (73). 3.4.6. Структура халькоперита (73). 3.4.7. Структура флюорита (76). 3.4.8. Структура делафосситов (77). 3.4.9. Структура перовскита (77). 3.4.10. Структура NiAs (78). 3.4.11. Прочие структуры (78).	

3.5. Политипизм	79
3.6. Обратная решетка	80
3.6.1. Векторы обратной решетки (81). 3.6.2. Индексы Миллера (82). 3.6.3. Зоны Бриллюэна (84).	
3.7. Сплавы	85
3.7.1. Неупорядоченные сплавы (85). 3.7.2. Фазовая диаграмма (87). 3.7.3. Приближение эффективного кристалла (88). 3.7.4. Постоянная решетки (88). 3.7.5. Самоупорядочивание (89).	
4 Дефекты	92
4.1. Введение	92
4.2. Точечные дефекты	92
4.2.1. Типы точечных дефектов (92). 4.2.2. Термодинамика (94). 4.2.3. Диффузия (96). 4.2.4. Распределение легирующих примесей (98).	
4.3. Дислокации	105
4.3.2. Визуализация дислокаций травлением (108). 4.3.3. Закрепление дислокаций (110).	
4.4. Макродефекты	111
4.4.1. Микротрещины (111). 4.4.2. Дефекты упаковки (111). 4.4.3. Границы зерен (113). 4.4.4. Противофазные и инверсионные домены (116).	
4.5. Разупорядочивание	117
5 Механические свойства	118
5.1. Введение	118
5.2. Колебания решетки	118
5.2.1. Моноатомная линейная цепочка (118). 5.2.2. Двухатомная линейная цепочка (121). 5.2.3. Колебания решетки в трехмерном кристалле (123). 5.2.4. Плотность состояний (126). 5.2.5. Фононы (127). 5.2.6. Локализованные колебательные моды (127). 5.2.7. Фононы в сплавах (130). 5.2.8. Генерация электрического поля оптическими фононами (132).	
5.3. Упругость	134
5.3.1. Термическое расширение (134). 5.3.2. Напряжения и деформации (134). 5.3.3. Биаксиальные деформации (138). 5.3.4. Трехмерные деформации (139). 5.3.5. Изгиб подложки (141). 5.3.6. Скручивание (142). 5.3.7. Критическая толщина (144).	
5.4. Раскалывание	147
6 Зонная структура	148
6.1. Введение	148
6.2. Электроны в периодическом потенциале	148
6.2.1. Теорема Блоха (148). 6.2.2. Приближение свободных электронов (149). 6.2.3. Модель Кронига-Пенни (150). 6.2.5. Вырождение Крамерса (155).	
6.3. Зонная структура типичных полупроводников	155
6.3.1. Кремний (155). 6.3.2. Германий (155). 6.3.3. GaAs (156). 6.3.4. GaP (156). 6.3.5. GaN (156). 6.3.6. Соли свинца (157). 6.3.7. Халькопириты (157). 6.3.8. Делафосситы (158). 6.3.9. Перовскиты (159).	
6.4. Сплавные полупроводники	160
6.5. Аморфные полупроводники	162
6.6. Систематика запрещенных зон в полупроводниках	162
6.7. Температурная зависимость запрещенной зоны	164
6.8. Дисперсия электронов	166

6.8.1. Уравнение движения электронов (166).	6.8.2. Эффективная масса электрона (167).	6.8.3. Поляронная масса (170).	6.8.4. Непараболичность электронной массы (172).	
6.9. Дисперсионные зависимости дырок				172
6.9.1. Концепция дырок (172).	6.9.2. Соотношение дисперсии для дырок (173).			
6.9.3. Тонкая структура валентной зоны (177).				
6.10. Влияние напряжений на зонную структуру				179
6.10.1. Влияние напряжений на положение краев зон (179).	6.10.2. Влияние напряжений на эффективные массы (181).	6.10.3. Взаимодействие с локальным состоянием (181).		
6.11. Плотность состояний				182
6.11.1. Обобщенная структура зон (182).	6.11.2. Свободный электронный газ (184).			
7 Электронные состояния дефектов				186
7.1. Введение				186
7.2. Распределение Ферми–Дирака				186
7.3. Концентрация носителей				187
7.4. Собственная проводимость				191
7.5. Мелкие примеси, легирование				193
7.5.1. Доноры (193).	7.5.2. Акцепторы (202).	7.5.3. Компенсация (205).		
7.5.4. Сочетание нескольких примесей (208).	7.5.5. Амфотерные примеси (208).	7.5.6. Сильное легирование (210).		
7.6. Квазиуровни Ферми				213
7.7. Глубокие уровни				214
7.7.1. Заряд состояний (215).	7.7.2. Двойные доноры (217).	7.7.3. Двойные акцепторы (217).	7.7.4. Эффект Яна–Теллера (218).	7.7.5. U -отрицательные центры (219).
7.7.6. DX-центры (221).	7.7.7. EL-2 дефекты (222).	7.7.8. Полуизолирующие полупроводники (223).	7.7.9. Изoeлектронные примеси (224).	7.7.10. Поверхностные состояния (226).
7.8. Водород в полупроводниках				227
8 Процессы переноса				230
8.1. Введение				230
8.2. Проводимость				230
8.3. Перенос заряда в слабом электрическом поле				233
8.3.1. Подвижность (233).	8.3.2. Объемные процессы рассеяния (234).	8.3.3. Рассеяние на ионизированных примесях (234).	8.3.4. Рассеяние на деформационном потенциале (234).	8.3.5. Рассеяние на пьезоэлектрическом потенциале (235).
8.3.6. Рассеяние на полярных оптических фононах (235).	8.3.7. Рассеяние на дислокациях (235).	8.3.8. Рассеяние на границах зерен (236).	8.3.9. Температурная зависимость (236).	8.3.10. Зависимость от легирования (238).
8.3.11. Пьезосопротивление (239).				
8.4. Эффект Холла				240
8.5. Перенос заряда в сильных электрических полях				244
8.5.1. Насыщение дрейфовой скорости (244).	8.5.2. Отрицательное дифференциальное сопротивление (245).	8.5.3. Превышение скорости насыщения (overshoot) (247).	8.5.4. Ударная ионизация (247).	
8.6. Высокочастотная проводимость				249
8.7. Диффузия				249
8.8. Уравнение непрерывности				251

8.9. Теплопроводность	251
8.10. Связь переноса заряда и тепла	253
8.10.1. Эффект Зеебека (253). 8.10.2. Эффект Пельтье (254).	
9. Оптические свойства	256
9.1. Основные спектральные области	256
9.2. Отражение и дифракция (преломление)	256
9.3. Поглощение	258
9.4. Электрон-фотонное взаимодействие	259
9.5. Переходы зона-зона	262
9.5.1. Связанная плотность состояний (262). 9.5.2. Прямые переходы (263). 9.5.3. Непрямые переходы (265). 9.5.4. Хвосты Урбаха (267). 9.5.5. Внутризонное поглощение (268). 9.5.6. Аморфные полупроводники (269). 9.5.7. Экситоны (269). 9.5.8. Фононное уширение (272). 9.5.9. Экситонные поляритоны (273). 9.5.10. Поглощение связанными экситонами (276). 9.5.11. Биэкситоны (278). 9.5.12. Трионы (278). 9.5.13. Сдвиг Бурштейна-Мосса (278). 9.5.14. Перенормировка запрещенной зоны (279). 9.5.15. Электронно-дырочные капли (281). 9.5.16. Двухфотонное поглощение (282).	
9.6. Примесное поглощение	283
9.7. Поглощение на свободных носителях	286
9.8. Решеточное поглощение	289
9.8.1. Диэлектрическая постоянная (289). 9.8.2. Полоса остаточного излучения (290). 9.8.3. Поляритоны (291). 9.8.4. Фонон-плазмонное взаимодействие (292).	
10. Рекомбинация	293
10.1. Введение	293
10.2. Рекомбинация зона-зона	293
10.2.1. Спонтанная эмиссия (293). 10.2.2. Поглощение (294). 10.2.3. Стимулированная эмиссия фотона (295). 10.2.4. Результирующий темп рекомбинации (295). 10.2.5. Динамика рекомбинации (297). 10.2.6. Лазерный режим (297).	
10.3. Рекомбинация свободных экситонов	298
10.3.1. Свободные экситоны (298). 10.3.2. Рекомбинация связанных экситонов (298). 10.3.3. Уширение линий в сплавах (305).	
10.4. Фононные реплики	307
10.5. Самопоглощение	311
10.6. Переходы в донорно-акцепторных парах	312
10.7. Рекомбинация во внутренних уровнях примесных атомов	313
10.8. Оже-рекомбинация	313
10.9. Рекомбинация зона-примесь	315
10.9.1. Кинетика Шокли-Рида-Холла (315). 10.9.2. Многоуровневые ловушки (318).	
10.10. Влияние поля	319
10.10.1. Термоактивационная эмиссия (319). 10.10.2. Прямое туннелирование (319). 10.10.3. Облегченное туннелирование (320).	
10.11. Рекомбинация на протяженных дефектах	320
10.11.1. Поверхности (320). 10.11.2. Границы зерен (321). 10.11.3. Дислокации (321).	
10.12. Пространственные распределения (профили) избыточных носителей	322
10.12.1. Генерация на поверхности (322). 10.12.2. Генерация в объеме (322).	

II. Избранные главы

11	Гетероструктуры	327
11.1.	Введение	327
11.2.	Гетероэпитаксия	327
11.2.1.	Методы выращивания (327).	
11.2.2.	Подложки (328).	
11.2.3.	Эпитаксиальный рост (331).	
11.2.4.	Гетероподложки (332).	
11.2.5.	Псевдоморфные структуры (335).	
11.2.6.	Пластическая релаксация (335).	
11.2.7.	Активаторы поверхности (336).	
11.3.	Энергетические уровни в гетероструктурах	337
11.3.1.	Разрывы (скачки) зон в гетероструктурах (337).	
11.3.2.	Квантовые ямы (339).	
11.3.3.	Сверхрешетки (344).	
11.3.4.	Одиночный гетеропереход между легированными материалами (345).	
11.4.	Рекомбинация в квантовых ямах	347
11.4.1.	Зависимость от ширины (347).	
11.4.3.	Квантово-ограниченный эффект Штарка (352).	
11.5.	Изотопические сверхрешетки	352
11.6.	Сращивание пластин	353
12	Внешние поля	355
12.1.	Электрические поля	355
12.1.1.	Объемные материалы (355).	
12.1.2.	Квантовые ямы (357).	
12.2.	Магнитное поле	358
12.2.1.	Поглощение на свободных носителях (358).	
12.2.2.	Энергетические уровни в объемном кристалле (360).	
12.2.3.	Энергетические уровни в двумерном электронном газе (361).	
12.2.4.	Осцилляции Шубникова-де Гааза (363).	
12.3.	Квантовый эффект Холла	363
12.3.1.	Целочисленный квантовый эффект Холла (QHE) (364).	
12.3.2.	Дробный квантовый эффект Холла (368).	
12.3.3.	Осцилляции Вейса (369).	
13	Наноструктуры	371
13.1.	Введение	371
13.2.	Квантовые проволоки	371
13.2.1.	Квантовые проволоки на V-канавках (371).	
13.2.2.	Квантовые проволоки, полученные наращиванием на сколотых гранях (375).	
13.2.3.	Нановисеры (усы) (375).	
13.2.4.	Наноленты (377).	
13.2.5.	Квантование в двумерных потенциальных ямах (378).	
13.3.	Квантовые точки	379
13.3.1.	Квантование в трехмерных потенциальных ямах (379).	
13.3.2.	Электрические и транспортные свойства (382).	
13.3.3.	Самосборка квантовых точек (386).	
13.3.4.	Оптические свойства (392).	
14	Поляризующиеся полупроводники	396
14.1.	Введение	396
14.2.	Спонтанная поляризация	396
14.3.	Ферроэлектричество	397
14.3.1.	Материалы (399).	
14.3.2.	Мягкая фононная мода (399).	
14.3.3.	Фазовый переход (399).	
14.3.4.	Домены (402).	
14.3.5.	Оптические свойства (403).	
14.4.	Пьезоэлектричество	403

14.4.1. Пьезоэлектрический эффект (403).	14.4.2. Полупроводники со структурой цинковой обманки (404).	14.4.3. Вюртцитные кристаллы (404).	14.4.4. Пьезоэлектрические эффекты в наноструктурах (406).
15	Магнитные полупроводники		408
15.1.	Введение		408
15.2.	Магнитные полупроводники		408
15.3.	Разбавленные магнитные полупроводники		409
15.4.	Спинтроника		414
15.4.1.	Спиновый транзистор (414).	15.4.2.	Спиновые светоизлучательные диоды (LED) (414).
16	Органические полупроводники		416
16.1.	Материалы		416
16.1.1.	Малые органические молекулы, полимеры (416).	16.1.2.	Органические полупроводниковые кристаллы (416).
16.2.	Электронная структура		419
16.3.	Легирование		420
16.4.	Транспортные свойства		421
16.5.	Оптические свойства		422
17	Графен и углеродные нанотрубки		427
17.1.	Графен		427
17.1.1.	Структура (427).	17.1.2.	Зонная структура (428).
17.1.3.	Электрические свойства (431).	17.1.4.	Прочие двумерные кристаллы (434).
17.2.	Углеродные нанотрубки		434
17.2.1.	Структура (434).	17.2.2.	Зонная структура (436).
17.2.3.	Оптические свойства (438).	17.2.4.	Другие неорганические нанотрубки (438).
18	Диэлектрические структуры		440
18.1.	Материалы с фотонной щелью PBG		440
18.1.1.	Введение (440).	18.1.2.	Общая теория одномерного рассеяния (440).
18.1.3.	Переходы в <i>N</i> -периодическом потенциале (442).	18.1.4.	Четверть-волновая слоистая система (443).
18.1.5.	Образование 3D зонной структуры (446).	18.1.6.	Влияние разупорядочения (450).
18.1.7.	Моды, обусловленные дефектами (451).	18.1.8.	Взаимодействие с электронными резонансами (453).
18.2.	Микрорезонаторы		457
18.2.1.	Микродиски (457).	18.2.2.	Эффект Парселла (458).
18.2.3.	Деформационные резонаторы (460).	18.2.4.	Гексагональные резонаторы (463).
19	Прозрачные проводящие оксидные полупроводники		465
19.1.	Материалы		465
19.2.	Свойства		467
III. Применения			
20	Диоды		471
20.1.	Введение		471
20.2.	Контакты типа металл–полупроводник		471

20.2.1. Зонная диаграмма в состоянии равновесия (472).	20.2.2. Область пространственного заряда (477).	20.2.3. Эффект Шоттки (479).	20.2.4. Емкость (481).	20.2.5. Вольт-амперная характеристика (483).	20.2.6. Омические контакты (492).	20.2.7. Металлические контакты к органическим полупроводникам (494).	
20.3. Диоды металл-диэлектрик-полупроводник							496
20.3.1. Зонная диаграмма идеального МДП-диода (497).	20.3.2. Область пространственного заряда (499).	20.3.3. Емкость (502).	20.3.4. Неидеальный МДП-диод (504).				
20.4. Биполярные диоды							505
20.4.1. Зонная диаграмма (505).	20.4.2. Область пространственного заряда (506).	20.4.3. Емкость (511).	20.4.5. Пробой (521).	20.4.6. Органические полупроводниковые диоды (525).			
20.5. Применения диодов и особые устройства на их основе							527
20.5.1. Выпрямление (527).	20.5.2. Смесители для преобразования сигналов (529).	20.5.3. Регулятор (параметрический стабилизатор) напряжения (530).	20.5.4. Диоды Зенера (532).	20.5.5. Варакторы (532).	20.5.6. Диоды с резким восстановлением (импульсные диоды) (534).	20.5.7. Диоды с накоплением заряда (534).	20.5.8. рiп-диоды (535).
	20.5.9. Туннельные диоды (536).	20.5.10. Обращенные диоды (539).	20.5.11. Диоды Ганна (539).	20.5.12. Диоды с гетеропереходом (540).			
21 Преобразование света в электричество							542
21.1. Фотокатализ							542
21.2. Фоторезисторы							543
21.2.1. Введение (543).	21.2.2. Фоторезистивные детекторы (543).	21.2.3. Электрография (545).	21.2.4. Фотодетекторы на квантовых ямах (545).	21.2.5. Детекторы с блокированной примесной зоной (549).			
21.3. Фотодиоды							551
21.3.1. Введение (551).	21.3.2. р-р-фотодиоды (552).	21.3.3. рiп-фотодиоды (554).	21.3.4. Позиционно-чувствительный детектор (556).	21.3.5. МПМ-фотодиоды (556).	21.3.6. Лавинные фотодиоды (562).	21.3.7. Фотодетекторы бегущей волны (565).	21.3.8. Приборы с зарядовой связью (566).
	21.3.9. Фотодиодные массивы (572).						
21.4. Солнечные элементы							574
21.4.1. Солнечное излучение (574).	21.4.2. Идеальный солнечный элемент (575).	21.4.3. Реальные солнечные элементы (579).	21.4.4. Тонкости конструкции (579).	21.4.5. Модули (581).	21.4.7. Промышленный выпуск (586).		
22 Преобразование электричества в свет							587
22.1. Радиометрические и фотометрические величины							587
22.1.1. Радиометрические величины (587).	22.1.2. Фотометрические величины (587).						
22.2. Сцинтилляторы							588
22.2.1. Диаграмма цветности CIE (589).	22.2.2. Дисплей (591).	22.2.3. Детектирование излучения (592).	22.2.4. Механизмы люминесценции (593).				
22.3. Светодиоды							594
22.3.1. Введение (594).	22.3.2. Спектральные диапазоны (594).	22.3.3. Квантовая эффективность (595).	22.3.4. Проектирование светодиодов (596).	22.3.5. Светодиоды с излучением белого света (600).	22.3.6. Светодиоды на квантовых точках (603).	22.3.7. Органические светодиоды (604).	
22.4. Лазеры							606

	22.4.1. Введение (606).	22.4.2. Применение лазеров (608).	22.4.3. Усиление (609).	22.4.4. Оптическая мода (612).	22.4.5. Механизмы потерь (618).	22.4.6. Пороговый уровень (619).	22.4.7. Коэффициент спонтанного излучения (620).	22.4.8. Выходная мощность (621).	22.4.9. Температурная зависимость (623).	22.4.10. Спектр мод излучения (624).	22.4.11. Лазеры с одной продольной модой (625).	22.4.12. Лазеры с перестраиваемой длиной волны излучения (626).	22.4.13. Модуляция (628).	22.4.14. Лазеры, излучающие перпендикулярно поверхности (631).	22.4.15. Полупроводниковые лазеры с оптической накачкой (635).	22.4.16. Квантовые каскадные лазеры (636).	22.4.17. Лазеры на горячих дырках (637).	
	22.5. Полупроводниковые оптические усилители																	638
23	Транзисторы																	640
	23.1. Введение																	640
	23.2. Биполярные транзисторы																	641
	23.2.1. Плотность носителей и токи (641).	23.2.2. Усиление по току (644).	23.2.3. Модель Эберса-Молла (645).	23.2.4. Вольт-амперные характеристики (647).	23.2.6. Частотные характеристики (650).	23.2.7. Гетеробиполярные транзисторы (650).	23.2.8. Светоизлучающие транзисторы (652).											
	23.3. Полевые транзисторы																	653
	23.4. JFET- и MESFET-транзисторы																	654
	23.4.1. Основной принцип (654).	23.4.2. Статические характеристики (654).	23.4.3. Нормально открытые и нормально закрытые полевые транзисторы (657).	23.4.4. Подвижность, зависящая от поля (658).	23.4.5. Высококачественные свойства (660).													
	23.5. Полевые МОП-транзисторы																	660
	23.5.1. Принцип работы (660).	23.5.2. Вольт-амперные характеристики (663).	23.5.3. Типы полевых МОП-транзисторов (665).	23.5.4. Комплементарная МОП-технология (666).	23.5.5. Проблемы повышения степени интеграции (668).	23.5.6. Туннельный полевой транзистор (677).	23.5.7. Энергонезависимая память (677).	23.5.8. Полевые транзисторы на гетеропереходах (680).										
	23.6. Тонкопленочные транзисторы																	684
	23.6.1. Отжиг аморфного кремния (684).	23.6.2. Структура тонкопленочных полевых транзисторов (686).	23.6.3. Органические полевые транзисторы (687).															

IV. Приложения

A Тензоры	691
B Пространственные группы	694
C Соотношения Крамерса-Кронига	696
D Сила осциллятора	698
E Квантовая статистика	703
F $k \cdot p$ -метод теории возмущений	706
G Теория эффективной массы	710
Список литературы	711
Предметный указатель	752

*To Michelle,
Sophia Charlotte
and Isabella Rose*

Предисловие

В настоящее время изделия полупроводниковой электроники широко используются в каждом доме. В сфере технических применений стало экономически выгодно использовать полупроводниковые приборы в системах волоконной оптической связи, устройствах оптической памяти, при усилении высокочастотных сигналов, а сравнительно недавно они произвели настоящую революцию в фотографии, технологии дисплеев и обычного освещения. Вместе с этими огромными технологическими достижениями существенно изменился характер нашей работы и отдыха, коммуникаций и даже характер мышления. Прогресс в области полупроводниковых материалов и приборов составляет неотъемлемую часть общемировых достижений в экономике и развитии так называемого человеческого потенциала. Несомненно, что для студентов полупроводники представляют собой богатейшее, многогранное и увлекательное поле деятельности с большими традициями и яркой перспективой.

Эта книга посвящена физике полупроводников и полупроводниковых приборов, обеспечивая уровень знаний в этой области, достаточный для дальнейшей специализации и начала лабораторных исследований.

В основу книги положен двухсеместровый курс лекций по программе Master of Science (физика) в университете Лейпцига. Поскольку изложение материала в ней не предполагает предварительного изучения физики твердого тела и квантовой механики, книга может быть использована и для самостоятельного изучения студентами. Для интересующихся читателей в книгу включены несколько дополнительных глав по тематике, которая более подробно излагается в специализированных курсах. Материал в книге изложен так, чтобы обеспечить определенный баланс между необходимыми разделами физики твердого тела и физики полупроводников, принципами работы основных полупроводниковых приборов и их современного использования в электронике и фотонике.

Материал первого семестра посвящен изучению основ физики полупроводников (часть I, главы 1–10) и несколько более специализированной тематике (часть II, главы 11–19). Помимо важнейших тем физики твердого тела, таких как: кристаллическая структура, колебания решетки, структура энергетических зон, здесь рассматриваются и специфические вопросы физики полупроводников, такие как: технология основных полупроводниковых материалов и их физические свойства, электронные свойства дефектов кристаллической решетки, рекомбинация, гетеро- и наноструктуры. Рассматриваются также специфические полупроводниковые соединения с внутренней электрической или магнитной поляризацией. Основное внимание в книге уделяется обсуждению свойств обычных неорганических полупроводников. Тем не менее в главе 16 кратко обсуждаются и характеристики органических полупроводниковых соединений.

Глава 18 посвящена диэлектрическим структурам, которые используются в качестве зеркал, внутренних полостей и микрорезонаторов в полупроводниковых приборах самого различного назначения. В оставшихся главах второй части книги рассматриваются вопросы физики углеродных наноструктур и проводящих прозрачных окисных слоев.

Третья часть книги (главы 20–23) посвящена полупроводниковым приборам и их техническому использованию, которые изучаются во втором семестре курса. Здесь рассмотрены общие представления о принципах работы различных диодных структур и детально изучаются специфические особенности их функционирования. И наконец, в последней главе третьей части книги (глава 23) изучаются принципы и особенности работы биполярных и полевых транзисторов (включая тонкопленочные конструкции).

В настоящем втором издании книги исправлены незначительные ошибки и опечатки. Многие главы расширены и обсуждаются более глубоко, например: диффузия легирующих примесей, деление дислокаций, травление полупроводников, донорно-акцепторные пары, профили избыточного заряда носителей, прямые переходы в германии, расширение сплавов, нанопроволоки, рекомбинация в органических полупроводниках, модель обедненного слоя, выходящая за рамки предположения о резком крае обедненной области, диоды Шоттки с неоднородностью барьера, светоизлучающие диоды LED (органические и на квантовых точках), полевые транзисторы с механическими напряжениями в канале, масштабирование, принципы работы полупроводниковой памяти и тонкопленочные транзисторы. Кроме того, добавлены две отдельные главы, посвященные углеродным наноструктурам и прозрачным проводящим окислам.

Количество ссылок в настоящем втором издании удвоилось по сравнению с первым изданием. Отметим здесь, что ссылки, отмеченные знаком (i), выделяют исторически значимые и основополагающие работы, индекс (ii) указывает на обзоры и тематические книги для дальнейшего чтения, индекс (iii) относится к текущей литературе и современным исследованиям. На рис. 1 почти 1500 ссылок, приведенных в книге, распределены по дате появления соответствующих оригинальных статей. Он демонстрирует три характерных этапа развития полупроводниковой физики и технологии. На первом из них, вплоть до реализации первого транзистора в 1947 году, имеется лишь незначительное число публикаций, достойных упоминания. Затем

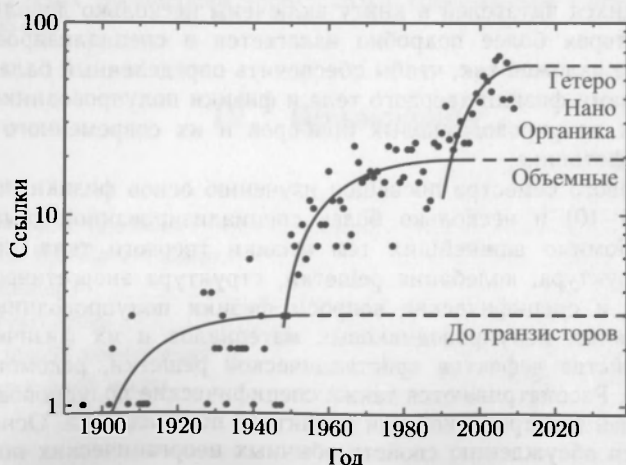


Рис. 1. Гистограмма ссылок в этой книге

следует довольно интенсивная фаза развития теоретического понимания физики полупроводников, полупроводниковой технологии и приборных реализаций на основе объемных полупроводников (главным образом Ge, Si и GaAs). В конце же 1970-х годов с появлением квантовых ям и гетероструктур, а чуть позднее наноструктур, нанотруб, нанопроволок и квантовых точек, а также новых материалов (органические полупроводники, нитриды и графены), началась новая эра в развитии полупроводниковой физики и технологии.

Я хотел бы поблагодарить некоторых своих коллег (из Лейпцигского университета, если не указано дополнительно) за их разнообразный вклад в написание книги: Габриель Бендорф, Клаус Бенте, Рольф Бетчер, Маттиас Брандт, Кристиан Гжелка, Кристоф Петер Дитрих, Пабло Эскинази, Хейко Френзель, Волькер Гетшлач, Хелена Хилмер, Аксель Хоффман (Технический университет, Берлин), Алоис Крост (Университет Отто-вон-Гурике, Магдебург), Александр Лайн, Майкл Лоренц, Томас Нобис, Райнер Пикенхейн, Ханс-Иохим Кьюссер (научно-исследовательский институт твердого тела Макса Планка, Штутгарт), Бернд Раушенбах, (Институт модификации поверхности Лейбница, Лейпциг), Бернд Рейнляндер, Хейдемария Шмидт, Матиас Шмидт, Рюдигер Шмидт-Грунд, Матиас Шуберт, Ян Сельманн, Оливер Стиер (Технический университет, Берлин), Крис Штурм, Геральд Вагнер, Хольгер вон Венкштерн, Михаэль Зис и Грегор Циммерман. Их замечания, чтение корректуры и графические материалы улучшили всю работу. Многочисленные полезные комментарии моих студентов на лекциях относительно предварительной версии текста также были приняты с большой благодарностью.

Я также обязан многим другим коллегам, в особенности: Герхарду Абстрейтеру, Жоресу Алферову, Левону Азриану, Гюнтеру Бауэру, Манфреду Байеру, Фридриху Бешстеду, Дитеру Бимбергу, Фернандо Брионесу, Иммануэлю Брозеру, Юргену Кристену, Лауренсу Ивесу, Ульриху Геселе, Альфреду Форхелю, Манусу Хайне, Френку Хейнришдорфу, Фрицу Хеннебергеру, Детлеву Хейтману, Евемарии Хей-Хокинс, Роберту Хейтцу, Нильсу Кирстаедтеру, Фреду Коху, Николаю Леденцову, Евгению Кайдашеву, Эле Капон, Клаусу Клингширну, Йоргу Котхаусу, Акселю Лорке, Анупам Мадхукару, Бруно Мейеру, Давиду Моубрау, Хисао Накашима, Йоргу Нюгебауэру, Матс-Эрику Пистолю, Фреду Поллаку, Волкеру Риеде, Хирояки Сакаки, Ларсу Самуэльсону, Виталию Шукину, Маурас Школьник, Роберту Сурису, Волкеру Тюрку, Конраду Унгеру, Виктору Устинову, Леониду Воробьеву, Ричарду Уарбуртону, Александру Веберу, Еике Веберу, Петеру Вернеру, Ульрике Уоггон, Роланду Циммерману, Алексу Цангеру и Иисусу Зунига-Пересу, с которыми я тесно работал, с удовольствием дискутировал и которые задавали вопросы, воодушевлявшие меня.

Лейпциг, апрель 2010 г.

Мариус Грундман

Предисловие редактора перевода

В основе современного триумфа информационных технологий несомненно лежат огромные достижения последнего тридцатилетия в области физики, материаловедения и технологии полупроводников и полупроводниковых соединений. Творческое освоение этих последних достижений требует как от специалистов, непосредственно вовлеченных в развитие микро- и нанoeлектронных технологий, так и от студенческой молодежи более глубокого понимания принципиальных положений физики полупроводников, включая целый ряд сравнительно «тонких» электронных, электромеханических и электрооптических эффектов в полупроводниковых материалах. Полагаю, что в этом важном и увлекательном процессе освоения современных представлений о микро- и нанoeлектронике будет весьма полезен и предлагаемый здесь русский перевод монографии М. Грундмана «Основы физики полупроводников». Книга посвящена изложению фундаментальных основ полупроводниковой физики, ее последних достижений в области специфических электрофизических, оптоэлектронных, электромеханических эффектов в сложных полупроводниковых структурах с микро- и нанометровыми размерами функциональных элементов. Подробно обсуждаются приборные и схмотехнические приложения теоретических моделей различных эффектов и их технологическая реализация.

В первой части книги рассматриваются основные физические свойства полупроводников и полупроводниковых соединений и довольно глубоко и подробно излагаются главные теоретические модели, используемые для их описания. При этом, как отмечает автор, изложение материала не требует предварительного серьезного изучения физики и квантовой механики.

Отдавая дань современности, автор во второй части книги рассматривает гетероструктуры, возникающие при эпитаксиальном сращивании полупроводников различного типа, влияние сильных электрических и магнитных полей на свойства полупроводников, включая квантовый эффект Холла, квантовые точки, проволоки, графены и углеродные трубы — объекты будущей нанoeлектроники.

Третья часть монографии посвящена принципам работы, свойствам и характеристикам основных полупроводниковых приборных структур. Здесь подробно рассматривается работа биполярных и полевых транзисторов, включая особенности технологии их современных микро- и нанореализаций. В отдельные главы выделены специализированные фотодиодные устройства преобразования оптического излучения в электрический сигнал (фотосенсоры) или мощность (солнечные батареи), а также приборы, осуществляющие обратное преобразование (светодиоды, лазерные конструкции).

Хочу отметить также, что книгу предваряет развернутое введение, в котором в хронологическом порядке приведены главные достижения физики и технологии полупроводников и их авторы, начиная с Т. Зеебека (1821 г.) и М. Фарадея (1833 г.) до Ж. Алферова (2000 г.), А. Гейма и К. Новоселова (2010 г.).

В качестве несомненного достоинства книги следует отметить также огромную библиографию (более 1500 ссылок), причем большая часть ссылок относится к оригинальным работам последнего десятилетия.

Резюмируя, можно с уверенностью утверждать, что монография М. Грундмана «Основы физики полупроводников» по масштабности не уступает известному двухтомнику С. Зи «Physics of Semiconductor Devices», Wiley, 1981, переведенному в России в 1984 году, и существенно превосходит его, благодаря включению в обсуждение основных достижений полупроводниковой физики последнего тридцатилетия.

Перевод книги выполнен к.ф.-м.н. И. В. Ванюшиным и А. В. Верховцевой, к. т. н. Н. М. Горшковой и В. А. Зимогладом, д. т. н. Ю. И. Тишиным.

В. А. Гергель

Список сокращений

2DEG	двумерный электронный газ
A	атомная масса ($A = 12$ для ^{12}C)
AAAS	американская ассоциация содействия развитию науки
AB	антисвязывающее (положение)
ac	переменный ток
ACS	американское химическое общество
AFM	атомно-силовая микроскопия
AIP	американский институт физики
AM	масса воздуха
APD	противофазный домен
APD	лавинный фотодиод
APS	американское физическое общество
AR	просветляющий
ARPEC	фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением
ASE	стимулированное излучение
AVS	американское вакуумное общество (научно-технологическое общество)
BC	связывающий центр (положение)
bc	объемно-центрированная
bcc	объемно-центрированная кубическая
BEC	конденсация Бозе–Эйнштейна
BGR	перенормировка запрещенной зоны
CAS	калориметрическая спектроскопия поглощения
CCD	приборы с зарядовой связью
CD	компакт-диск
CEO	рост на сколотых границах
CIE	международная комиссия по освещению
CIGS	материал $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$
CIS	материал CuInSe_2
CL	катодолюминесценция
CMOS	комплементарный металл–окисел–полупроводник (технология, структуры, транзисторы)
CMY	специализированная цветовая система (голубой–малиновый–желтый)
CNT	углеродные нанотрубки

COD	оптическое разрушение
CPU	центральное процессорное устройство
CRT	катодно-лучевая трубка
CSL	решетка совпадающих узлов
CVD	химическое осаждение из газовой фазы
cw	непрерывная волна
CZ	метод Чохральского
DAP	донорно-акцепторная пара
DBR	распределенный брэгговский отражатель
dc	постоянный ток
DFB	распределенная обратная связь
DH(S)	двойная гетероструктура
DLTS	спектроскопия перезарядки глубоких уровней
DMS	разбавленный магнитный полупроводник
DOS	плотность состояний
DPSS	твердотельный лазер со светодиодной накачкой
DRAM	динамическая память с произвольной выборкой
DVD	цифровой перезаписываемый диск
EBL	блокирующий слой (электроны)
EEPROM	электрически стираемая программируемая постоянная память
EHL	электронно-дырочная жидкость
EIL	слой, инжектирующий электроны
EL	электролюминесценция
ELO	эпитаксиальный боковой рост
EMA	аппроксимация эффективной массы
EML	эмиссионный лазер
ELA	отжиг эксимерным лазером
EPR	электронный парамагнитный резонанс
ESR	электронный спиновый резонанс
EPROM	электрически программируемая постоянная память
ESF	дефект упаковки типа внедрения
ETL	электронный транспортный слой
EXAFS	расширенная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения
F4-TCNQ	2,3,5,6-тетрафлюоро-7,7,8,8-тетрациано-квинодиметан
fc	гранецентрированный
fcc	гранецентрированная кристаллическая решетка
FeRAM	ферроэлектрическое запоминающее устройство с произвольной выборкой
FET	полевой транзистор
FIR	дальняя инфракрасная область
FKO	осцилляция Франца-Келдыша

FLG	графены с малым числом слоев
FPA	матрица в фокальной плоскости
FQHE	дробный квантовый эффект Холла
FWHM	полная ширина на половине максимума
FZ	плавающая зона (метод выращивания кристаллов)
Gb	гигабайт
GISO	GaInZnO
GLAD	осаждение под углом скольжения
GRINSCH	гетероструктура с распределенным показателем преломления
GSMBE	молекулярно-лучевая эпитаксия из газового источника
GST	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅
HBL	блокирующий слой (дырки)
HBT	гетеробиполярный транзистор
hcp	гексагональная плотноупакованная
HCSEL	лазер с горизонтальным поверхностным резонатором
HEMT	транзистор с высокой подвижностью электронов
HIGFET	гетероструктурный полевой транзистор с изолированным затвором
HIL	слой, инжектирующий дырки
HJFET	гетероструктурный полевой транзистор
hh	тяжелая дырка
HOPG	высокоупорядоченный пиролитический графит
HOMO	молекулярная орбиталь наивысшей заселенности
HR	отражение высокого порядка
HRTEM	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
HTL	дырочный транспортный слой
HWHM	полуширина на полувысоте максимума
IC	интегральная схема
IDB	инверсная доменная граница
IEEE	Институт электро- и электронной инженерии ¹⁾
IF	промежуточная частота
IPAP	институт фундаментальной и прикладной физики, Токио
IQHE	интегральный (целочисленный) квантовый эффект Холла
IR	инфракрасный
ISF	дефект упаковки типа вычитания
ITO	оксид индия и олова
JDOS	совместная плотность состояний
JFET	полевой транзистор с управляющим p-n переходом
KKR	соотношение Крамерса–Кронига

¹⁾ Произносится Ай-три-и

KOH	гидроксид калия
KTP	материал KTiOPO_4
LA	продольный акустический (фонон)
LCD	жидкокристаллический дисплей
LDA	приближение локальной плотности
LEC	выращивание из жидкой фазы по методу Чохральского
LED	светодиод
lh	легкая дырка
LO	продольный оптический фонон, локальный осциллятор
LPE	жидкофазная эпитаксия
LPCVD	химическое осаждение из паровой фазы при низком давлении
LPP	продольный фононный плазмон (мода)
LST	соотношение Лиддена–Сачса–Теллера
LT	низкая температура
LUMO	низшая свободная молекулярная орбиталь
LVM	локальная колебательная мода
MBE	молекулярно-лучевая эпитаксия
MEMS	микроэлектромеханические системы
MESFET	полевой транзистор с барьером Шоттки
MIGS	состояния (в том числе поверхностные) в центре запрещенной зоны
MILC	индуцированная (металлом) поверхностная кристаллизация
MIOS	металл–диэлектрик–оксид–полупроводник
MIR	средняя инфракрасная область
MIS	металл–диэлектрик–полупроводник
MHEMT	метаморфный транзистор с высокой подвижностью электронов
ML	монослой
MLC	многоуровневая ячейка
MMIC	интегральная схема миллиметрового диапазона
MO	задающий генератор
MODFET	полевой транзистор с неоднородным легированием
MOMBE	металлорганическая молекулярно-лучевая эпитаксия
MOPA	усилитель мощности задающего генератора
MOS	металл–оксид–полупроводник
MOSFET	полевой транзистор со структурой металл–оксид–полупроводник
MOVPE	осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы
MQW	композиция квантовых ям
MRS	общество исследования материалов
MRAM	магнитная память с произвольной выборкой
MS	металл–полупроводник (диод)
MSA	спектральный анализ подвижности
MSM	металл–полупроводник–металл (диод)
MWNT	многодолинные (углеродные) нанотрубки

MWQ	набор квантовых ям (сверхрешетка)
MTJ	магнитно-туннельный переход
NDR	отрицательное дифференциальное сопротивление
NEP	эквивалентная мощность шума
NIR	ближняя инфракрасная область
NMOS	p-канальный металл–оксид–полупроводник транзистор
NTSC	национальный стандарт цветного телевидения
OLED	органический светоизлучающий диод
OMS	органические молекулярные кристаллы
ONO	оксид/нитрид/оксид
OPSL	полупроводниковый лазер с оптической накачкой
PA	усилитель мощности
PBG	фотонная запрещенная зона
pc	примитивная кубическая
PCM	память фазовых сдвигов
PFM	силовая микроскопия с пьезооткликом
PHEMT	псевдоморфный транзистор с высокой подвижностью электронов
PL	фотолюминесценция
PLD	импульсное лазерное напыление
PLE	фотолюминесцентное возбуждение (спектроскопия)
PMC	ячейки с программируемой металлизацией
PMMA	полиметилметакрилат
PMOS	p-канальный металл–оксид–полупроводник транзистор
PPC	остаточная фотопроводимость
PPLN	периодически поляризованный ниобат лития
PV	фотовольтаический
PWM	широтно-импульсная модуляция
PZT	материал $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$
QCL	квантовый каскадный лазер
QCSE	квантовый ограниченный эффект Штарка
QD	квантовая точка
QHE	квантовый эффект Холла
QW	квантовая яма
QWIP	фотодетектор на переходах между подзонами в квантовой яме
QWR	квантовая нить (проволока)
RAM	запоминающее устройство с произвольной выборкой
RAS	отражающая анизотропная спектроскопия
RF	радио частота
RFID	радиочастотная идентификация
RGB	красный–зеленый–синий (цветовая система)

RHEED	отражательная дифракция быстрых электронов
RIE	ионно-реактивное травление
RKKY	Рудерман–Киттел–Касуя–Йошида (взаимодействие)
rms	среднеквадратичное значение
ROM	постоянное запоминающее устройство
SRAM	резистивная память с произвольной выборкой
SAGB	малоугловая граница зерен
SAM	структуры с разделенным усилением и поглощением
sc	простая кубическая
SCH	гетероструктура с отдельным удержанием
SdH	осцилляции Шубникова–де-Гааза
SEL	лазер с поверхностным излучением
SEM	сканирующая электронная микроскопия
SET	одноэлектронный транзистор, одноэлектронное туннелирование
SGDBR	брэгговский отражатель с распределенной решеткой
SHG	генерация второй гармоники
si	полуизолирующий
SIA	ассоциация полупроводниковой промышленности
SIMS	масс-спектро스코пия вторичных ионов
SL	сверхрешетка
SLC	одноуровневая ячейка
s-o	спин-орбитальный (или расщепленный)
SLG	однослойный графен
SOA	полупроводниковый оптический усилитель
SPD	спектральное распределение интенсивности (мощности)
SPIE	международное общество по технической оптике
SPS	сверхрешетка с коротким периодом
sRGB	стандарт RGB
SRH	кинетика Шокли–Рида–Холла
SSR	коэффициент подавления боковых мод
STM	сканирующая туннельная микроскопия
SNWT	одностеночная (углеродная) нанотрубка
TA	поперечный акустический (фонон)
TAS	спектроскопия термического отклика
TCO	прозрачный проводящий оксид
TE	поперечная электрическая (поляризация)
TED	передающие электронные приборы
TFET	прозрачный, туннельный полевой транзистор
TEGFET	полевой транзистор на двумерном электронном газе
TEM	просвечивающая электронная микроскопия
TES	двухэлектронный спутник
TF	термоионная полевая эмиссия

TFT	тонкопленочный транзистор
TM	поперечная магнитная (поляризация)
TMAH	тетраметил-аммоний-гидроксид
TMR	туннельное магнитосопротивление
TO	поперечный оптический (фонон)
TOD	время задержки включения
TPA	двухфотонное поглощение
UHV	сверхвысокий вакуум
UV	ультрафиолет
VCA	приближение виртуального кристалла
VCO	генератор, управляемый напряжением
VCSEL	полупроводниковый лазер с вертикальным резонатором и поверхностным излучением
VFF	валентное силовое поле
VGF	вертикальный градиент затвердевания (роста)
VIS	видимый
VLSI	интеграция сверхвысокого уровня
WGM	мода типа «шепчущей галереи»
WKB	Венцель-Крамерс-Бриллюэн (приближение или метод)
WS	Вигнер-Зейтц (ячейка)
YSZ	цирконий, стабилизированный иттрием
XSTM	сканирующая туннельная микроскопия поперечных сечений
X	экситон
XX	биэкситон
Z	атомный номер ($Z = 2$ для гелия)
ZnPc	фталецианин цинка

Список основных обозначений

α	константа Маделунга, параметр разупорядочения, ширина линии усиления
$\alpha(\omega)$	коэффициент поглощения
α_m	зеркальные потери
α_n	коэффициент ударной ионизации электроном
α_p	коэффициент ударной ионизации дыркой
β	используется как сокращение записи параметра $e/(k_B T)$, коэффициент спонтанной эмиссии
γ	параметр уширения, параметр Грюнрайзена
Γ	параметр уширения
$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$	параметры Латтинжера
Δ_0	спин-орбитальное расщепление
$\varepsilon(\omega)$	диэлектрическая функция
ε_0	диэлектрическая проницаемость вакуума
ε_i	диэлектрическая постоянная изолятора
ε_r	относительная диэлектрическая проницаемость
ε_s	диэлектрическая проницаемость полупроводника ($= \varepsilon_r \varepsilon_0$)
ε_{xy}	компоненты тензора деформации
η	квантовая эффективность
η_d	дифференциальная квантовая эффективность
η_{ext}	внешняя квантовая эффективность
η_{int}	внутренняя квантовая эффективность
η_w	выходная эффективность
Θ	угол
Θ_D	температура Дебая
Θ_B	типичный параметр энергии фононов
κ	мнимая часть коэффициента преломления, теплопроводность
λ	длина волны
λ_p	плазменная длина волны
μ	подвижность
μ_0	магнитная проницаемость вакуума
μ_h	подвижность дырок
μ_n	подвижность электронов
ν	частота
Π	коэффициент Пельтье

Π_{xy}	компоненты тензора пьезосопротивления
ρ	плотность заряда (массы), удельное сопротивление
ρ_{xy}	компоненты тензора удельного сопротивления
σ	стандартное отклонение, проводимость, напряжение, отношение эффективных масс
Σn	тип границы зерен
σ_n	сечение захвата электрона
σ_p	сечение захвата дырки
σ_p	поляризационный заряд
σ_{xy}	компоненты тензора напряжений, компоненты тензора проводимости
τ	время жизни, постоянная времени
Θ_D	температура Дебая
ϕ	фаза
χ	сродство к электрону, электрическая восприимчивость
χ_{ex}	эффективность световыделения
χ_{sc}	сродство к электрону полупроводника
$\chi(\mathbf{r})$	оггибающая волновой функции
$\Psi(\mathbf{r})$	волновая функция
ω	угловая частота
Ω	параметр взаимодействия
a	гидростатический деформационный потенциал
a	ускорение
A	площадь
\mathbf{A}, A	вектор-потенциал
A^*	постоянная Ричардсона
a_0	постоянная решетки (кубической)
b	параметр изгиба, деформационный потенциал
\mathbf{b}	вектор Бюргерса
B	коэффициент бимолекулярной рекомбинации, ширина зоны
\mathbf{B}, B	магнитное поле (индукция)
c	скорость света в вакууме, постоянная решетки вдоль c -оси в гексагональных кристаллах
C	емкость, коэффициент упругости
C_n, C_p	коэффициенты Оже-рекомбинации
C_{ij}	компоненты тензора упругости
d	расстояние, деформационный потенциал
d_i	толщина слоя изолятора
D	плотность состояний, коэффициент диффузии
\mathbf{D}, D	электрическая индукция
$D_e(E)$	электронная плотность состояний
$D_h(E)$	дырочная плотность состояний
D_n	коэффициент диффузии электронов

D_p	коэффициент диффузии дырок
e	элементарный заряд
E	энергия, электрическое поле
E, \mathcal{E}	электрическое поле
E_A	энергия акцепторного уровня
E_A^b	энергия ионизации акцептора
E_C	энергия дна зоны проводимости
E_D	энергия донорного уровня
E_D^b	энергия ионизации донора
E_F	энергия Ферми
E_{F_n}	энергия электронного квазиуровня Ферми
E_{F_p}	энергия дырочного квазиуровня Ферми
E_g	ширина запрещенной зоны
E_p	энергетический параметр
E_V	энергия потолка валентной зоны
E_{vac}	энергия уровня вакуума
E_X	энергия экситона
E_X^b	энергия связанного экситона
f	сила осциллятора
F	свободная энергия
F, F_1	сила
$F(M)$	коэффициент избыточного шума
F_B	высота барьера Шоттки
f_e	функция распределения Ферми–Дирака
f_i	ионность
F_n	энергия электронного квазиуровня Ферми
F_p	энергия дырочного квазиуровня Ферми
F_P	коэффициент Парсела
g	вырождение, g — фактор, коэффициент усиления
G	свободная энтальпия, темп генерации
G	вектор обратной решетки
g_m	крутизна
G_{th}	температура термогенерации
h	постоянная Планка
H	энтальпия
H, H	магнитное поле
\mathcal{H}	гамильтониан
\hbar	$h/(2\pi)$
i	мнимая единица
I	ток
I_s	ток насыщения
I_{thr}	пороговый ток
j	плотность тока, орбитальный момент

j_s	плотность тока насыщения
j_{thr}	плотность порогового тока
k, k_B	волновое число, постоянная Больцмана
k	волновой вектор
k_F	волновой вектор Ферми
l	угловой орбитальный момент
L	длина линейных элементов
L	линейный вектор (направления дислокации)
L_D	диффузионная длина
L_z	ширина квантовой ямы
m	масса
m^*	эффективная масса
m_c	циклотронная масса
M	масса, коэффициент умножения
M, M	намагниченность
m_e	эффективная масса электрона
m_h	эффективная масса дырки
m_j	квантовое магнитное число
m_r	приведенная масса
n	концентрации электронов в зоне проводимости
n	вектор нормали
$N(E)$	плотность состояний
n^*	комплексный показатель преломления ($= n_r + ik$)
N_A	концентрация акцепторов
N_c	критическая концентрация легирующей примеси
N_C	плотность состояний у дна зоны проводимости
N_D	концентрация доноров
n_i	собственная концентрация электронов
n_r	коэффициент преломления (действительная часть)
n_{if}	коэффициент неидеальности (при учете сил изображения)
n_s	двумерная плотность электронов (в слое)
N_t	концентрация ловушек
n_{tr}	концентрация просвечивающих электронов
n_{thr}	пороговая концентрация электронов
N_V	плотность состояний у потолка валентной зоны
p	давление, концентрация свободных дырок
p, p	импульс
P	мощность
P, P	электрическая поляризация
p_{cv}	матричный элемент импульса
p_i	собственная концентрация дырок
q	заряд
q, q	тепловой поток

Q	заряд, фактор качества, энергия локализации связанного экситона
r	радиус
\mathbf{r}	пространственная координата
R	сопротивление, радиус, темп рекомбинации
\mathbf{R}	вектор прямой решетки
r_H	Холл-фактор
R_H	коэффициент Холла
s	спин
S	энтропия, коэффициент Зеебека, полный спин, индекс поверхности, скорость поверхностной рекомбинации
S_{ij}	коэффициенты жесткости
t	время
t_{ox}	толщина окисла (подзатворного)
T	температура
u	смещение, смещение внутри элементарной ячейки
u_{nk}	функция Блоха
U	энергия
\mathbf{v}, v	скорость
v_s	дрейфовая скорость насыщения, скорость звука
V	объем, напряжение, потенциал
$V(\lambda)$	стандартизованная чувствительность человеческого глаза
V_a	объем элементарной ячейки
V_{bi}	встроенное напряжение
v_g	групповая скорость
v_s	скорость звука, скорость насыщения дрейфа
v_{th}	тепловая скорость
w	ширина обедненного слоя
W_m	работа выхода
X	электроотрицательность
Y	модуль Юнга, параметр яркости в колориметрической системе CIE
Z	частичная сумма, атомный номер

Физические константы

Константа	Символ	Численное значение	Единицы измерения
Скорость света в вакууме	c_0	$2,99792458 \cdot 10^8$	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Магнитная проницаемость вакуума	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$	$\text{Н} \cdot \text{А}^{-2}$
Диэлектрическая постоянная вакуума	$\epsilon_0 = (\mu_0 c_0^2)^{-1}$	$8,854187817 \cdot 10^{-12}$	$\text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$
Элементарный заряд	e	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$	Кл
Масса свободного электрона	m_e	$9,1093897 \cdot 10^{-31}$	кг
Постоянная Планка	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$	Дж \cdot с
	$\hbar = h/2\pi$	$1,05457266 \cdot 10^{-34}$	Дж \cdot с
	\hbar	$6,582122 \cdot 10^{-16}$	эВ \cdot с
Постоянная Больцмана	k_B	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж \cdot К $^{-1}$
		$8,617385 \cdot 10^{-5}$	МэВ \cdot К $^{-1}$
Постоянная фон Клитцинга	R_H	25812,8056	Ом
Постоянная Ридберга		13,6056981	эВ
Боровский радиус	a_B	$5,29177249 \cdot 10^{-11}$	м

1 ВВЕДЕНИЕ

Целью истинной науки является изучение любых загадок природы

Дж. М. Бишоп [1]

Развитие физики и техники полупроводников началось во второй половине 19-го столетия. Основные достижения ранних этапов исследования физики и химии полупроводников достаточно подробно рассматриваются в публикациях Г. Буша [2] и Ханделя [3]. С историей развития полупроводниковой промышленности можно ознакомиться в обзорах Мориса [4] и Холбрука [5]. Важнейшим импульсом для быстрого развития электроники стало изобретение биполярного транзистора в 1947 году, положившего начало современному развитию электронной и фотонной отраслей промышленности. В настоящее время широко распространены изделия, созданные на базе полупроводниковых технологий, такие как компьютеры (процессоры, устройства памяти), оптические носители информации (CD, DVD), сетевое коммуникационное оборудование (волоконно-оптическая техника, мобильная связь) и светоизлучающие приборы (LEDs). Таким образом, фундаментальные исследования физики и технологии полупроводников, реализованные в приборах и электронных устройствах, вносят огромный вклад в развитие современной культуры и цивилизации.

1.1. Историческая справка

В этом разделе приведены важнейшие достижения ранних этапов развития полупроводниковой физики и технологии.

1782

А. Вольта — впервые применил термин «полуизолятор», который при переводе на английский превратился в полупроводник [6].

1821

Т. И. Зеебек — открытие полупроводниковых свойств PbS [7].

1833

М. Фарадей — открытие температурной зависимости электропроводности AgS (отрицательное dR/dT) [8].

1873

У. Смит — открытие фотопроводимости в селене [9]. Обзор ранних работ по фотопроводимости Se [10, 11].

1874

Ф. Браун ¹⁾ — открытие выпрямляющего контакта «металл–сульфидный полупроводник», типа соединений CuFeS₂ и PbS [12]. Ток, проходящий через контакт

¹⁾ Ф. Браун сделал свое открытие контакта металл–полупроводник в Лейпциге, когда был преподавателем там в Thomasschule [13]. Свою известную работу над вакуумными трубками он провел позже, будучи профессором в Страсбурге, Франция.

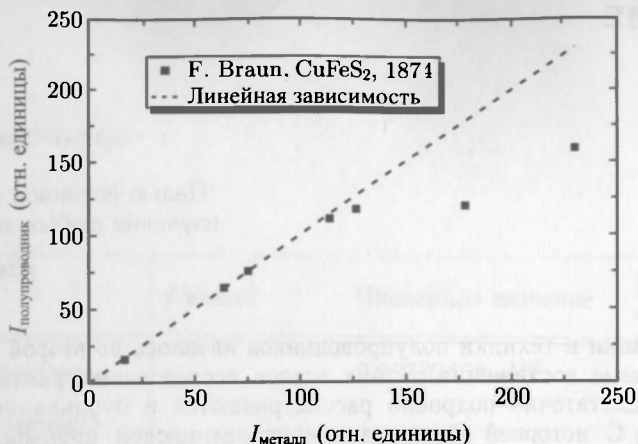


Рис. 1.1. Рис. 1.1 Поперечный ток через серебро– CuFeS_2 –серебро как функция тока, проходящего исключительно сквозь слой серебра (1874 г.). Экспериментальные точки отвечают различным значениям приложенных напряжений [12]

металл–полупроводник, нелинеен (по сравнению с током через металл, рис. 1.1), то есть наблюдается отклонение от закона Ома. Структура Брауна идентична МПМ-диоду.

1876

У. Г. Адамс и Р. Е. Дей — открытие фотовольтаического эффекта в селене [14].

В. Сименс — гигантский отклик Se — фотопроводника [15]. Он обмотал двумя тонкими платиновыми проволоками пластинку слюды, после чего она была покрыта тонким слоем плавленного селена. Отношение сопротивлений этого «прибора» в темноте и при солнечном свете превышало 10 [15], а в более поздней работе достигало значения 14,6 [16].

1879

Е. Г. Холл — измерение поперечной разности потенциалов в тонких пленках золота на стекле [17, 18]. Эксперименты были продолжены его научным руководителем Г. А. Роуландом [19]. Детальное рассмотрение истории открытия эффекта Холла дано в [20, 21].

1883

Ч. Фриттс — первый солнечный элемент, основанный на выпрямляющем контакте Au/Se . Эффективность элемента была ниже 1 %.

1901

Д. С. Бозе — точечноконтактный детектор электромагнитных волн на сульфиде цинка (PbS) [22]. В это время термин «полупроводник» еще не вполне устоялся и Бозе говорил о некоей стеклообразной субстанции, сопротивление которой проходящему электрическому току уменьшается с ростом внешней электродвижущей силы.

1906

Г. В. Пикард — выпрямитель на основе кремниевого точечноконтактного диода [23–25]. Ошибочно выпрямляющий эффект был назван термическим, однако графический символ «термоперехода» (TJ на рис. 1.2) впоследствии преобразовался в современный символ выпрямляющего диода (см. рис. 20.56, а).

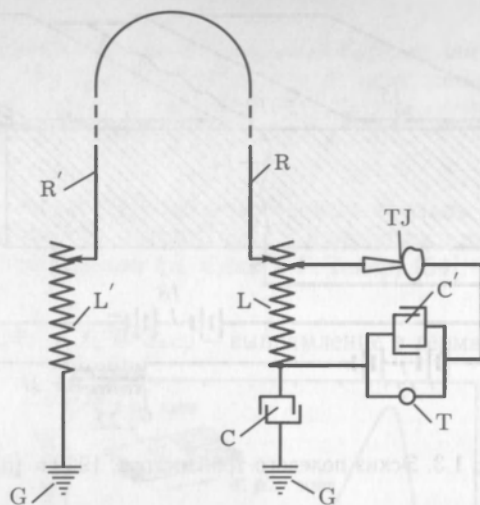


Рис. 1.2. Схема радиодетектора с точно-контактным диодом (TJ). С упрощением из [23]

1907

Г. Дж. Ронд — исследование электролюминесцентного излучения желтого и синего света из SiC [26].

К. Бедекер — технология получения слоев оксидов и сульфидов металлов (Cd, Cu), а также CuI методом газофазного транспорта [27]¹⁾. Им впервые были получены высокопроводящие прозрачные CuI пленки²⁾ толщиной около 200 нм и удельным сопротивлением $\rho = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а также пленки CdO толщиной 100–200 нм желто-оранжевого цвета, с $\rho = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Вероятно, это было первое сообщение о TCO (прозрачных проводящих окислах). При дефиците анионов в CuI наблюдается усиление изолирующих свойств.

1911

Термин «полупроводник» (Halbleiter) введен впервые в работах Д. Вайса [29] и Д. Кениксбергера и Д. Вайса [30]. При этом Кениксбергер предпочитал термин «Variabler Leiter» (изменяемый проводник).

1925

Ю. Э. Лилиенфельд³⁾ — проект полевого транзистора металл–полупроводник (MOSFET) [33] (рис. 1.3). Он также получил патенты на режим обеднения в МОП транзисторах [34] и усиление тока в пррп- и рппр-транзисторах.

¹⁾ Эта работа была проведена во время обучения в физическом институте Лейпцигского университета. Бедекер занимал должность профессора в университете г. Иены и погиб в Первой мировой войне. Его научный вклад в физику полупроводников рассмотрен в [28].

²⁾ SiO представляет собой прозрачный полупроводник p-типа. В то время обратный знак эффекта Холла еще не мог быть интерпретирован как доказательство дырочного типа проводимости, хотя сам Бедекер рассматривал положительные заряды [28].

³⁾ После получения степени PhD в 1905 году в университете Фридриха-Вильгельма (Берлин) Ю. Э. Лилиенфельд работал в физическом отделе университета Лейпцига над проблемами сжигания газов и водородонаполненными дирижаблями с лордом Цеппелином. В 1910 году он стал профессором Лейпцигского университета и в основном стал заниматься рентгеновским излучением и вакуумными лампами. В 1926 году он, к удивлению своих коллег, уехал в США для работы в промышленной лаборатории [31, 32].

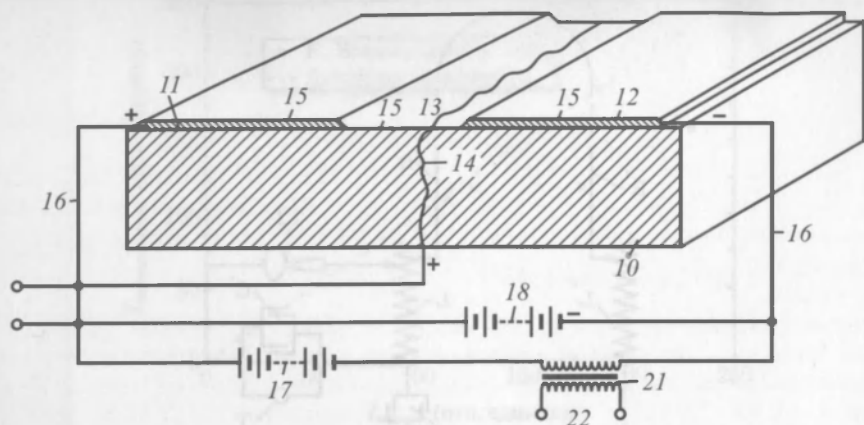


Рис. 1.3. Эскиз полевого транзистора, 1929 г. [33]

1927

А. Шлиде и Г. Баггиш — синтез чистого стехиометрического PbS, влияние избытка серы и примесей на проводимость [36].

А. Шлиде и Е. Корнер — активация люминесценции в ZnS [37–38].

1928

Ф. Блох — квантовая механика электронов в кристаллической решетке. «Блоховские функции» [39].

1929

Р. Пайерлс — объяснение положительного (аномального) эффекта Холла незанятыми электронными состояниями [40,41].

1931

В. Гейзенберг — теория дырочных (Locher) состояний [42].

Р. де Л. Кронинг и В. Г. Пенни — свойства периодических потенциалов в твердых телах [43].

А. Г. Вильсон — развитие теории зонной структуры [44].

С. Зенер — Зенеровское туннелирование [45].

1933

С. Вагнер — избыточная (n-типа) и обусловленная дефектами (p-типа) проводимость [46].

Проводимость в ZnO, обусловленная дефицитом анионов [47].

1936

Я. И. Френкель — описание экситонов [48].

1938

Б. Давыдов — теоретическое предсказание выпрямления тока в Cu_2O [49].

В. Шоттки — теория пограничного слоя в контактах металл–полупроводник [50], ставшая основой для контактов Шоттки и полевых транзисторов.

Н. Ф. Мотт — теория эффекта выпрямления на контакте металл–полупроводник [51].

Р. Хилш и Р. В. Пул — трехэлектродный кристалл (KBr) [52].

1940

Р. С. Ол — фотоэффект в кремнии (солнечная батарея, рис 1.4) [53] внутри слитка поликристаллического Si, кристаллизованного методом зонной плавки с использованием различий в растворимости примесей р- и п-типа (например, бора и фосфора, рис. 4.76) (Д. Скаф и Г. Тойер) [54, 55].

1941

Р. С. Ол — точечноконтактный кремниевый выпрямитель [56] (рис.1.5) с использованием конструкции Г. В. Пикарда (1906 г.) и предварительно легированного кремния, очищенного зонной плавкой (Д. Скаф и Г. Тойер) [54].

1942

К. Клузиус, Е. Хольц и Х. Велкер — выпрямление в германии [57].

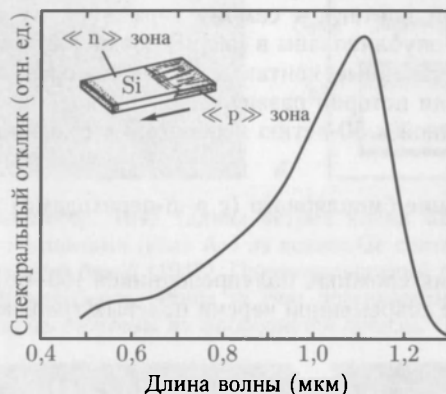


Рис. 1.4. Спектральный отклик кремниевого фотоэлемента с р-п-переходом, 1940 г. На врезке схематично показан слиток Si с р-п-переходом, полученным зонной плавкой; стрелкой показано направление движения расплава. С упрощением из [53]

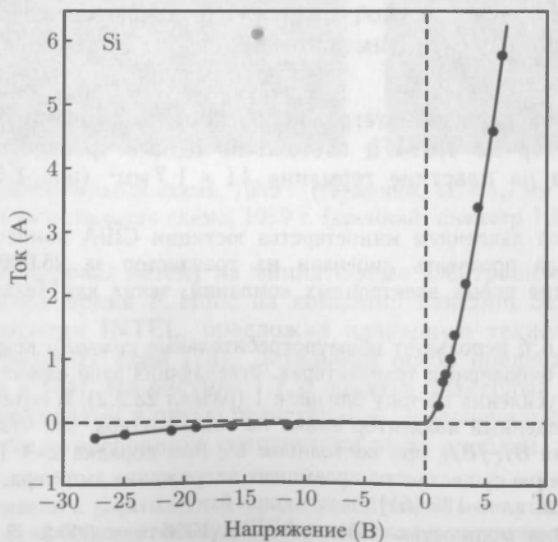


Рис. 1.5. Характеристика кремниевого выпрямителя, 1941. С упрощением из [56]

1945

Г. Велкер — патенты на JFET и MESFET [58].

1947

У. Шокли, Д. Бардин, У. Браттейн в ходе работ по улучшению слуховых аппаратов изготовили первый (точечно-контактный) транзистор в AT&T Bell Laboratories, расположенной в городе Холмдел, штат Нью-Джерси. [59] ¹⁾. Его конструкция, показанная на рис. 1.6, а [63] представляла собой пластмассовый треугольник (изолятор), на срезанную вершину которого была наклеена золотая фольга, разрезанная на две отдельные половинки лезвием бритвы (ширина разреза 50 мкм). Эта контактная система затем прижималась пружиной к поверхности германиевого слитка п-типа. Под давлением пружины приповерхностные области германия инвертировались в р-тип, одна из которых становилась эмиттером, а другая коллектором. Базовым контактом прибора служил тыловой контакт к самому германиевому п-слитку [61]. Первые результаты по усилению опубликованы в [62]. В позднейших моделях вместо золотой фольги использовались точечные контакты из клинообразно заточенных проволок (рис. 1.6, б) [61] ²⁾. Детали истории развития полупроводниковых транзисторов можно найти в [63], написанной к 50-летию изобретения транзистора.

1948

У. Шокли — изобретение биполярного (с р-р-переходами) транзистора [64].

1952

Г. Велкер — технология сложных полупроводников [65–68]

У. Шокли — описание современной версии полевых транзисторов с р-п-переходом (JFET) [69].

1953

Г. С. Дейси и И. М. Росс — первая реализация JFET [70].

Д. М. Чапин, Ц. С. Фуллер и Г. Л. Пирсон — изобретение кремниевой солнечной батареи в Bell Laboratories [71]. Одиночный фотоэлектрический элемент размером 2 см^2 из Si, Si:As с ультратонким слоем Si:B, с примерно 6%-й эффективностью, генерирующий 5 мВт электрической мощности ³⁾. Ранее существующие солнечные элементы, основанные на селене, имели очень низкую эффективность ($< 0,5\%$).

1958

Дж. Килби сделал первую интегральную схему в компании Texas Instruments. Простой RC-генератор на 1,3 МГц состоял из одного транзистора, трех резисторов и конденсатора на пластине германия $11 \times 1,7\text{ мм}^2$ (рис. 1.7, а). В 1959 году

¹⁾ Впоследствии под давлением министерства юстиции США компания AT&T Bell Laboratories должна была продавать лицензии на транзистор за 25.000 \$, что обеспечило стремительное развитие новых электронных компаний, таких как Texas Instruments, Sony, Fairchild.

²⁾ Врезка на рис. 1.6, б использует общеупотребительные символы компонент электронных схем. В современных биполярных транзисторах, отвечающих этой схеме включения (с общей базой), коэффициент усиления по току близок к 1 (раздел 23.2.2). В германиевом транзисторе 1948 года обратносмещенный коллектор влиял на ток эмиттера, так что дифференциальный коэффициент усиления $\partial I_C / \partial I_E$ при постоянном U_C был порядка 2–3. При этом, поскольку коллекторное напряжение существенно превышает напряжение эмиттера, коэффициент усиления по мощности достигал ~ 125 [61].

³⁾ Солнечные ячейки мощностью 1 Вт стоили в 1956 году 300 \$ (3 \$ в 2004). Сначала солнечные батареи использовались только для игрушек. Г. Циглер предложил использовать солнечные батареи для электропитания космических аппаратов.

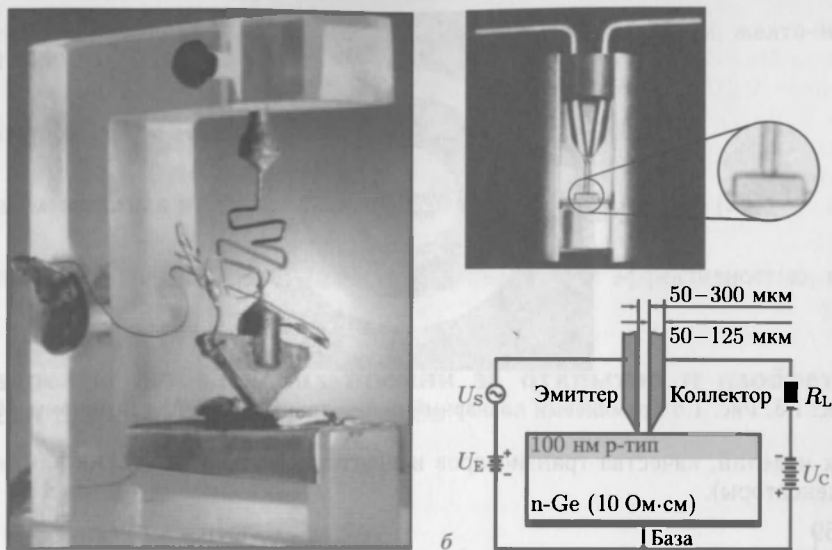


Рис. 1.6. *а* — Первый транзистор, 1947 (длина острого клина 32 мм). *б* — Условный разрез транзистора с точечными контактами («тип А») на основе Ge слитка *n*-типа ($n = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и схема его включения с общей базой (1948). Приповерхностный слой Ge, толщиной порядка 100 нм, вероятно, имел проводимость *p*-типа за счет поверхностных состояний. Эмиттерная и коллекторная иглы изготовлены из фосфористой бронзы. С упрощением из [61]

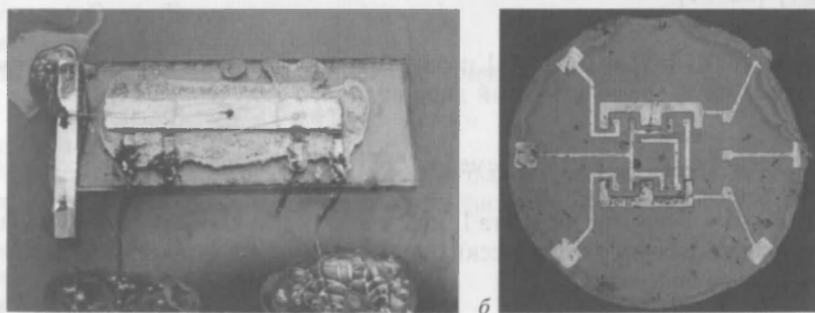


Рис. 1.7. *а* — Первая интегральная схема, 1959 г. (германий, $11 \times 1,7 \text{ мм}^2$). *б* — Первая планарная интегральная схема, 1959 г. (кремний, диаметр 1,5 мм)

Дж. Килби зарегистрировал патент на миниатюрные электронные схемы [72]. Практически в тоже самое время Р. Нойс из компании Fairchild Semiconductors, предшественника корпорации INTEL, предложил планарную технологию производства кремниевых интегральных схем [73]. Детальный обзор предложенного планарного метода содержится в [74]. На рисунке 1.7, *б* показан планарный триггер с четырьмя биполярными транзисторами и пятью резисторами. Первоначально изобретение интегральной схемы¹⁾ было воспринято скептически из-за проблем, касающихся выхода

¹⁾ Два патента привели к десятилетней юридической тяжбе между Fairchild Semiconductors и Texas Instruments. В конечном итоге суд США по заявкам и патентам поддержал притязания Нойса на технику межсоединений, но выдал Дж. Килби и фирме Texas Instruments кредит на строительство первой фабрики по производству интегральных схем.

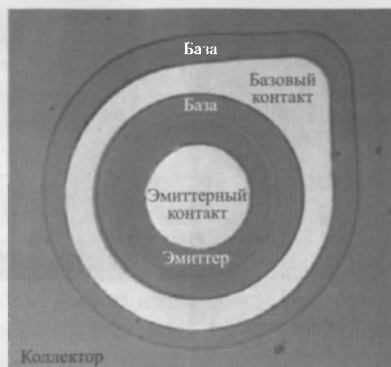


Рис. 1.8. Кремниевый планарный р-п-р-транзистор с Al контактами, 1959 г.

годных изделий, качества транзисторов и других компонентов (таких как резисторы и конденсаторы).

1959

Дж. Херни¹⁾ и Р. Нойс — производство первого планарного транзистора (в кремнии) (рис. 1.8) [76–79].

1960

Д. Кенг и М. М. Аталла (D. Kahng, M.M. Atalla) — производство первого полевого транзистора со структурой металл-оксид-полупроводник (МОП-транзистора) (MOSFET) [80–81].

1962

Создание в GE [82] и IBM [83] первых полупроводниковых GaAs-лазеров, работающих при 77 К. Первый лазерный диод видимого излучения [84].

1963

Ж. И. Алферовым [85] и Г. Кремером [86] предложена конструкция двухгетеропереходного лазера (ДН-лазер).

Дж. Б. Ганн — открытие эффекта Ганна, спонтанных СВЧ-колебаний в GaAs и InP при достаточно больших электрических полях (благодаря отрицательному дифференциальному сопротивлению).

1966

Ж. И. Алферов — представление конструкции первого двухгетеропереходного лазера на основе GaInP, работающего при 77 К [88].

К. А. Мид — представление конструкции полевого транзистора с барьером Шоттки (MESFET) [89].

1967

У. У. Хоупер и У. И. Лерер) — производство первого полевого транзистора с барьером Шоттки [90].

1968

Ж. И. Алферов [91] и И. Хайяши [92] — двухгетеропереходный лазер на основе GaAs/AlGaAs, работающий в непрерывном режиме при комнатной температуре.

¹⁾ Родившийся в Швейцарии Джон Херни пожертвовал 12 000 \$ на строительство первой школы в Карокоруме (горной местности Пакистана) и в дальнейшем продолжал строительство школ в Пакистане и в Афганистане, как описано в [75].

GaP:N светоизлучающий диод (LED) с эффективностью 0,3% и желто-зеленой эмиссией (550 нм) [93].

1968

SiC голубой LED с эффективностью 0,005% [94].

1975

Первая монолитная микроволновая интегральная схема (MMIC) [95].

1995

С. Накамура — голубой GaN гетероструктурный LED с эффективностью, превышающей 10% [96].

1.2. Лауреаты Нобелевских премий за открытия и изобретения в области физики полупроводников

(рис. 1.9).

1909

Карл Фердинанд Браун

«За выдающийся вклад в создание беспроводной телеграфии»

1914

Макс фон Лауэ

«За открытие дифракции рентгеновских лучей в кристаллах»

1915

Сэр Уильям Генри Брегг

Уильям Лоренц Брегг

«За заслуги в исследовании кристаллов с помощью рентгеновских лучей»

1946

Перси Уильямс Бриджмен

«За изобретение прибора, позволяющего создавать сверхвысокие давления, и за открытия, сделанные в связи с этим в области физики высоких давлений»

1956

Уильям Брэдфорд Шокли

Джон Бардин

Уолтер Хайзер Браттейн

«За исследования полупроводников и открытие транзисторного эффекта»

1973

Лео Эсаки

«За экспериментальные открытия туннельных явлений в полупроводниках»

1985

Клаус фон Клитцинг

«За открытие квантового эффекта Холла»

1998

Роберт Б. Лафлин

Хорст Л. Штермер

Дэниел С. Цуи

«За открытие новой формы квантовой жидкости с возбуждениями, имеющими дробный электрический заряд»

2000

Жорес Иванович Алферов

Герберт Кремер

«За разработку полупроводниковых гетероструктур и создание быстрых опто-и микроэлектронных компонентов»

Джек Килби

«За вклад в изобретение интегральных схем»

2009

Уилорд С. Бойл

Георг Е. Смит

«За изобретение полупроводниковых (CCD) приемников изображений»

2010

Андрей Гейм

Константин Новоселов

«За фундаментальные эксперименты по изучению свойств двумерного материала графена»

1.3. Общая информация

На рис. 1.10 цветной вклейки представлена периодическая таблица химических элементов Менделеева. А в табл. 1.1 приведены общие свойства различных полупроводников.



1909
Карл Фердинанд Браун
(1850–1918)



1914
Макс фон Лауэ
(1879–1960)



1915
Сэр Уильям Генри Брегг
(1862–1942)



1915
Уильям Лоренц Брегг
(1890–1971)



1946
Перси Уильямс Бриджмен
(1882–1961)



1953
Уильям Брэдфорд Шокли
(1910–1989)



1953
Джон Бардин
(1908–1991)



1953
Уолтер Хайзер Браттейн
(1902–1987)



1973
Лео Эсаки
(*1925)



1985
Кlaus von Klitzing
(*1943)



1998
Роберт Б. Лафлин
(*1930)



1998
Хорст Л. Штермер
(*1949)



1973
Дэниел С. Цуи
(*1939)



2000
Жорес Иванович Алферов
(*1938)



2000
Герберт Кремер
(*1928)



2000
Джек Килби
(1923–2005)



2009
Уилорд С. Бойл
(*1924)



2009
Георг Е. Смит
(*1930)



2010
Андрей Гейм
(*1958)



2010
Константин Новоселов
(*1974)

Рис. 1.9. Лауреаты Нобелевских премий за открытия и изобретения в области физики полупроводников

Физические свойства различных полупроводников при комнатной температуре. «S» обозначает кристаллическую структуру (а: алмаз; в: вюрцит; цо: цинковая обманка; х: халькопирит; кс: каменная соль)

	S	a_0 (нм)	E_g (эВ)	m_e^*	m_h^*	ϵ_0	n_r	μ_e (см ² /В·с)	μ_h (см ² /В·с)
C	a	0,3567	5,45 (Γ)			5,5	2,42	2200	1600
Si	a	0,5431	1,124 (X)	0,98 (m_l)	0,16 (m_{lh})	11,7	3,44	1350	480
				0,19 (m_t)	0,5 (m_{hh})				
Ge	a	0,6461	0,67 (L)	1,58 (m_l)	0,04 (m_{lh})	16,3	4,00	3900	1900
				0,08 (m_t)	0,3 (m_{hh})				
α -Sn	a	0,64892	0,08 (Γ)	0,02				2000	1000
3C-SiC	цо	0,436	2,4			9,7	2,7	1000	50
4H-SiC	в	0,3073 (a)	3,26			9,6	2,7		120
		1,005 (c)							
6H-SiC	в	0,30806 (a)	3,101			10,2	2,7	1140	850
		1,5117 (c)							
AlN	в	0,3111(a)	6,2			8,5	3,32		
		0,4978(c)							
AlP	цо	0,54625	2,43 (X)	0,13		9,8	3,0	80	
AlAs	цо	0,56605	2,16 (X)	0,5	0,49 (m_{lh})	12		1000	80
					1,06 (m_{hh})				
AlSb	цо	0,61335	1,52 (X)	0,11	0,39	11	3,4	200	300
GaN	в	0,3189 (a)	3,4 (Γ)	0,2	0,8	12	2,4	1500	
		0,5185 (c)							
GaP	цо	0,54506	2,26 (Γ)	0,13	0,67	10	3,37	300	150

Продолжение таблицы 1.1

	S	a_0 (нм)	E_g (эВ)	m_e^*	m_h^*	ε_0	n_r	μ_e (см ² /В·с)	μ_h (см ² /В·с)
GaAs	цо	0,56533	1,42 (Γ)	0,067	0,12 (m_{lh}) 0,5 (m_{hh})	12,5	3,4	8500	400
GaSb	цо	0,60954	0,72 (Γ)	0,045	0,39	15	3,9	5000	1000
InN	в	0,3533 (a) 0,5693 (c)	0,9 (Γ)						
InP	цо	0,58686	1,35 (Γ)	0,07	0,4	12,1	3,37	4000	600
InAs	цо	0,60584	0,36 (Γ)	0,028	0,33	12,5	3,42	22600	200
InSb	цо	0,64788	0,18 (Γ)	0,013	0,18	18	3,75	100000	1700
ZnO	в	0,325 (a) 0,5206 (c)	3,4 (Γ)	0,24	0,59	6,5	2,2	220	
ZnS	цо	0,54109	3,6 (Γ)	0,3		8,3	2,4	110	
ZnSe	цо	0,56686	2,58 (Γ)	0,17		8,1	2,89	600	
ZnTe	цо	0,61037	2,25 (Γ)	0,15		9,7	3,56		
CdO	кс	0,47	2,16						
CdS	в	0,416 (a) 0,6756 (c)	2,42 (Γ)	0,2	0,7	8,9	2,5	250	
CdSe	цо	0,650	1,73 (Γ)	0,13	0,4	10,6		650	
CdTe	цо	0,64816	1,50 (Γ)	0,11	0,35	10,9	2,75	1050	100
MgO	кс	0,421	7,3						
HgS	цо	0,5852	2,0 (Γ)					50	

	S	a_0 (нм)	E_g (эВ)	m_e^*	m_h^*	ε_0	n_r	μ_e (см ² /В·с)	μ_h (см ² /В·с)
HgSe	цo	0,6084	-0,15 (Γ)	0,045		25		18500	
HgTe	цo	0,64616	-0,15 (Γ)	0,029	0,3	20	3,7	22000	100
PbS	кc	0,5939	0,37(L)	0,1	0,1	170	3,7	500	600
PbSe	кc	0,6147	0,26(L)	0,07 (m_{lh})	0,06 (m_{lh})	250		1800	930
				0,039 (m_{hh})	0,03 (m_{hh})				
PbTe	кc	0,645	0,29 (L)	0,24 (m_{lh})	0,3 (m_{lh})	412		1400	1100
				0,02 (m_{hh})	0,02 (m_{hh})				
ZnSiP ₂	x	0,54 (a)	2,96 (Γ)	0,07					
		1,0441 (c)							
ZnGeP ₂	x	0,5465 (a)	2,34 (Γ)		0,5				
		1,0771(c)							
ZnSnP ₂	x	0,5651 (a)	1,66(Γ)						
		1,1302 (c)							
CuInS ₂	x	0,523 (a)	1,53 (Γ)						
		1,113 (c)							
CuGaS ₂	x	0,5347 (a)	2,5 (Γ)						
		1,0474 (c)							
CuInSe ₂	x	0,5784 (a)	1,0 (Γ)						
		1,162 (c)							
CuGaSe ₂	x	0,5614 (a)	1,7 (Γ)						
		1,103 (c)							

2.1. Введение

Положительно заряженные атомные ядра и электронные оболочки атомов, образующих полупроводники, диэлектрики и другие твердые вещества, находятся в определенном состоянии. Соответствующее состояние может быть описано с помощью известных механизмов, первым из которых мы рассмотрим — ковалентный тип связи, атом ионную и, так называемую, смешанную связь. Кроме того, мы также кратко рассмотрим полярные межмолекулярные связи металлического и водородо-кислородного типа.

2.2. Ковалентные связи

Ковалентные связи обусловлены квантово-механическим взаимодействием атомов. Элементарным протоном ковалентной связи является обусловленная перекрыванием электронных орбит связь двух атомов водорода в соответствующую молекулу H_2 . В более сложных ситуациях, когда происходит перекрывание оболочек нескольких электронных пар, формируются пространственно ориентированные связи, образующие в конечном итоге соответствующее твердое вещество.

2.2.1. Электрон-электронная связь. Ковалентная связь двух атомов водорода в молекулу H_2 приводит к уменьшению полной энергии системы по сравнению с энергией двух отдельных (пространственно удаленных) атомов водорода (рис. 2.1). Как и для всех фермионов (электроны могут иметь только полуцелый спин $\pm 1/2$) волновая функция двух неразличимых электронов A и B должна быть антисимметрична, то есть $\Psi(A, B) = -\Psi(B, A)$ (принцип Паули). Волновая функция каждого электрона имеет степень свободы в реальном пространстве (r) и спин (с) ($\sigma = \pm 1/2$), т.е. $\Psi(A) = \Psi_r(A)\Psi_\sigma(A)$. Двухэлектронная волновая функция электронов H_2 также мультипликативна и имеет форму $\Psi(A, B) = \Psi_r(r_A, r_B)\Psi_\sigma(\sigma_A, \sigma_B)$. Связанному состоянию отвечает волновая функция с симметричными пространственными и антисимметричными спинными сомножителями, т.е. $\Psi_r(r_A, r_B) = \Psi_r(r_B, r_A)$ и $\Psi_\sigma(\sigma_A, \sigma_B) = -\Psi_\sigma(\sigma_B, \sigma_A)$ (антипараллельные спины). Преположенным ситуациям с антисимметричной орбиталью и параллельными спинами является антисимметричная для всех расстояний между ядрами (протонами).

2.2.2. sp^3 -связь. Элементы IV группы периодической системы Д. И. Менделеева (C, Si, Ge, ...) имеют 4 электрона на внешней оболочке. Электронная конфигурация углерода есть $1s^2 2s^2 2p^2$. Для октетно координированного соединения оптимально иметь еще четыре других электрона (рис. 2.2). Это происходит за счет так называемого механизма sp^3 -гибридизации¹. Сдвигая один s -электрон из конфигурации $1s^2$ на p -орбиталь, так что наиболее удаленная от ядра оболочка содержит

¹ Реальность указанного здесь механизма фермионности sp^3 -конфигурация обусловлена тем фактом, что гибридные орбитали имеют более высокую энергию, чем s -орбиталь, и более низкую, чем p -орбиталь. Таким образом, гибридные орбитали имеют свой собственный энергетический уровень.

2 СВЯЗИ

2.1. Введение

Положительно заряженные атомные ядра и электронные оболочки атомов, образующих полупроводники, равно как и другие твердые вещества, находятся в связанном состоянии. Соответствующее сцепление может быть обусловлено несколькими возможными механизмами, первым из которых мы обсудим гомополярный или ковалентный тип связи, затем ионную и, так называемую, смешанную связь. Кроме того, мы также кратко коснемся понятий межатомных связей металлического и ван-дер-ваальсового типа.

2.2. Ковалентные связи

Ковалентные связи обусловлены квантово-механическим взаимодействием атомов. Элементарным прототипом ковалентной связи является обусловленная перекрытием электронных орбит связь двух атомов водорода в соответствующую молекулу H_2 . В более сложных ситуациях, когда происходит перекрытие оболочек нескольких электронных пар, формируются пространственно ориентированные связи, образующие в конечном итоге соответствующее твердое вещество.

2.2.1. Электрон-электронная связь. Ковалентная связь двух атомов водорода в молекулу H_2 приводит к уменьшению полной энергии системы по сравнению с энергией двух отдельных (пространственно удаленных) атомов водорода (рис. 2.1). Как и для всех фермионов (электроны могут иметь только полуцелый спин $\pm 1/2$) волновая функция двух неразличимых электронов A и B должна быть антисимметрична, то есть $\Psi(A, B) = -\Psi(B, A)$ (принцип Паули). Волновая функция каждого электрона имеет степень свободы в реальном пространстве (r) и спиновом ($\sigma = \pm 1/2$), т. е. $\Psi(A) = \Psi_r(A)\Psi_\sigma(A)$. Двухэлектронная волновая функция молекулы H_2 также мультипликативна и имеет форму $\Psi(A, B) = \Psi_r(r_A, r_B)\Psi_\sigma(\sigma_A, \sigma_B)$. Связанному состоянию отвечает волновая функция с симметричным орбитальным и асимметричным спиновым сомножителем, т. е. $\Psi_r(r_A, r_B) = \Psi_r(r_B, r_A)$ и $\Psi_\sigma(\sigma_A, \sigma_B) = -\Psi_\sigma(\sigma_B, \sigma_A)$ (антипараллельные спины). Противоположная ситуация с антисимметричной орбиталью и параллельными спинами является антисвязывающей для всех расстояний между ядрами (протонами).

2.2.2. sp^3 -связь. Элементы IV группы периодической системы Д. И. Менделеева (C, Si, Ge...) имеют 4 электрона на внешней оболочке. Электронная конфигурация углерода есть $1s^2 2s^2 2p^2$. Для октетно конфигурированного связывания оптимально иметь еще четыре других электрона (рис. 2.2). Это происходит за счет так называемого механизма sp^3 -гибридизации¹⁾. Сначала один s -электрон из конфигурации $ns^2 np^2$ переходит на p -орбиталь, так что наиболее удаленная от ядра оболочка содержит

¹⁾ Реальность указанного здесь механизма формирования sp^3 -конфигурации обсуждается в так называемой «фемтосекундной химии». Тем не менее приведенная ниже «картина» подкупает своей исключительной «простотой».

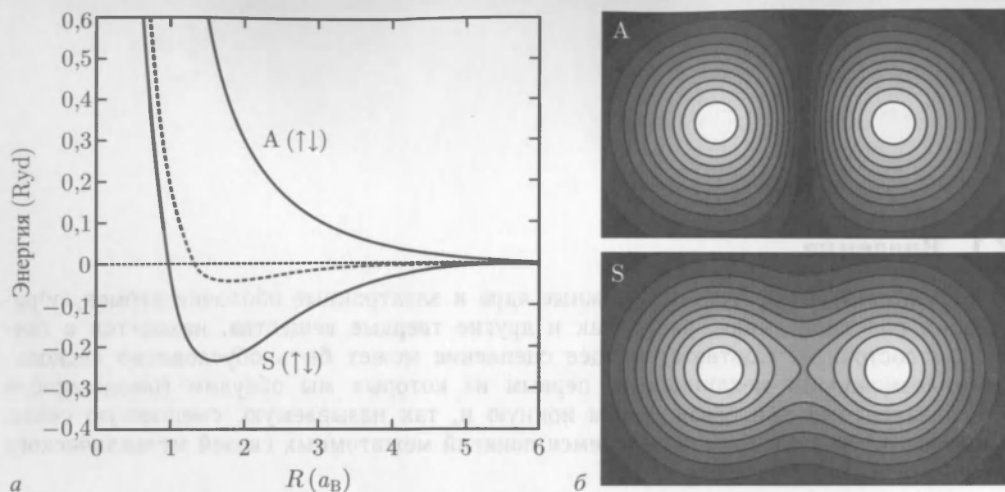


Рис. 2.1. Связь в молекуле водорода; а — штриховая линия: классическая (электростатическая) модель, «S», «A»: квантовомеханическая модель, учитывающая принцип Паули («S»: симметричные орбитали, антисимметричные спины; «A»: антисимметричные орбитали, параллельные спины). Расстояния между ядрами (протонами) даны в единицах боровского радиуса $a_B = 0,053$ нм, энергия — в ридбергах (13,6 эВ). б — схематичное контурное представление распределения плотности вероятности $(\Psi^*\Psi)$ для S- и A-состояний

DIE WUNDERSAME WELT DER ATOMIS



Рис. 2.2. Октет — это наиболее выигрышная комбинация в «карточной игре» атомов, т.е. попытки достичь октетной конфигурации связей за счет обмена волновыми функциями. В облачке читаем: «Есть ли у вас 2p?». Печатается с разрешения [99]

по одной s -, p_x -, p_y -, и p_z -орбитали (рис. 2.3, а–д). Необходимая для этой первой реконfigurационной стадии энергия с лихвой компенсируется при последующем формировании ковалентных связей. Эти первичные орбитали затем реконfigureируются в пространственно ориентированную по осям тетраэдра четверку волновых

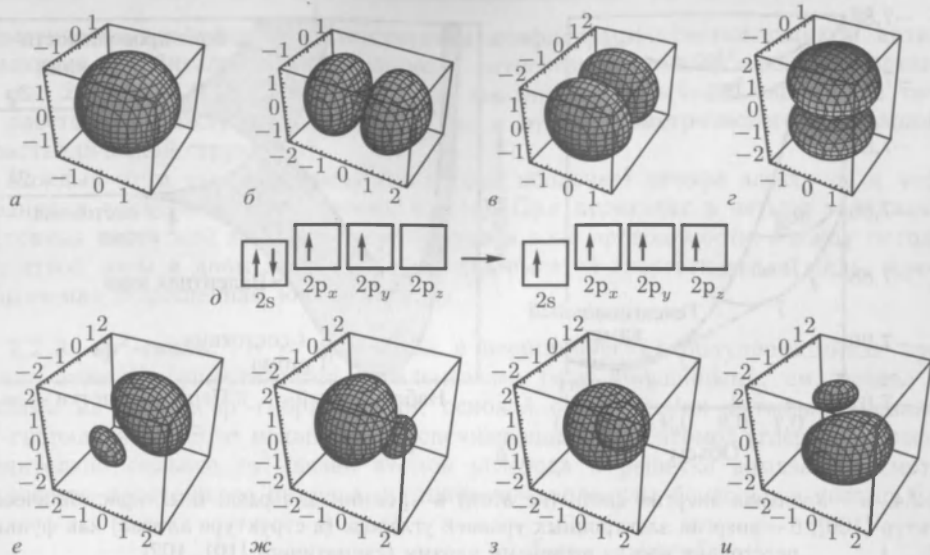


Рис. 2.3. а — s-орбиталь, б, в, г — p_x -, p_y - и p_z -орбитали, д — гибридизация; е, ж, з, и — орбитали sp^3 -гибридизации: е — $(s + p_x + p_y + p_z)/2$, ж — $(s + p_x - p_y - p_z)/2$, з — $(s - p_x + p_y - p_z)/2$, и — $(s - p_x - p_y + p_z)/2$

функций, так называемых sp^3 -гибридов (рис. 2.3, е–и), т. е.

$$\Psi_{++++} = (s + p_x + p_y + p_z)/2, \quad (2.1a)$$

$$\Psi_{++--} = (s + p_x - p_y - p_z)/2, \quad (2.1б)$$

$$\Psi_{+-+-} = (s - p_x + p_y - p_z)/2, \quad (2.1в)$$

$$\Psi_{+---} = (s - p_x - p_y + p_z)/2. \quad (2.1г)$$

Соответствующая энергия квантовой связи (на один атом) довольно велика и равна: 4,5 эВ для Н–Н, 3,6 эВ для С–С, 1,8 эВ для Si–Si и 1,6 эВ Ge–Ge. Отметим, что указанные энергии связи нейтральных атомов сравнимы с энергиями так называемых ионных связей, обсуждаемых в последующем разделе этой главы.

На рис. 2.4, а приведены зависимости энергии на один атом для возможных кристаллических структур или фаз (см. гл. 3) связанных атомов кремния. Постоянная решетки, отвечающая минимуму полной энергии, определяет пространственное удаление соседних атомов в структуре. Термодинамически равновесной конфигурацией является фаза с наименьшей полной энергией для данных внешних условий.

Ковалентные связи атомов IV группы с другими атомами IV группы имеют тетрагональную конфигурацию с электрон-электронными связями, подобными связи в молекуле водорода. На рис. 2.4, б показаны энергетические состояния, отвечающие электронной оболочке с $n = 2$ для тетрагонально связанного углерода (алмаз, см. раздел 3.4.3) в зависимости от расстояния между ядрами. По мере уменьшения последнего сначала дискретные энергетические уровни переходят в энергетическую зону за счет перекрытия и спаривания атомных волновых функций (см. гл. 6). Смешивание состояний приводит к формированию нижней, заполненной валентной зоны (связывающие состояния) и верхней «пустой» зоны проводимости (антисвязывающие состояния). Этот принцип, схематически проиллюстрированный на рис. 2.5, справедлив для подавляющей части полупроводниковых кристаллов. На следующем рис. 2.6

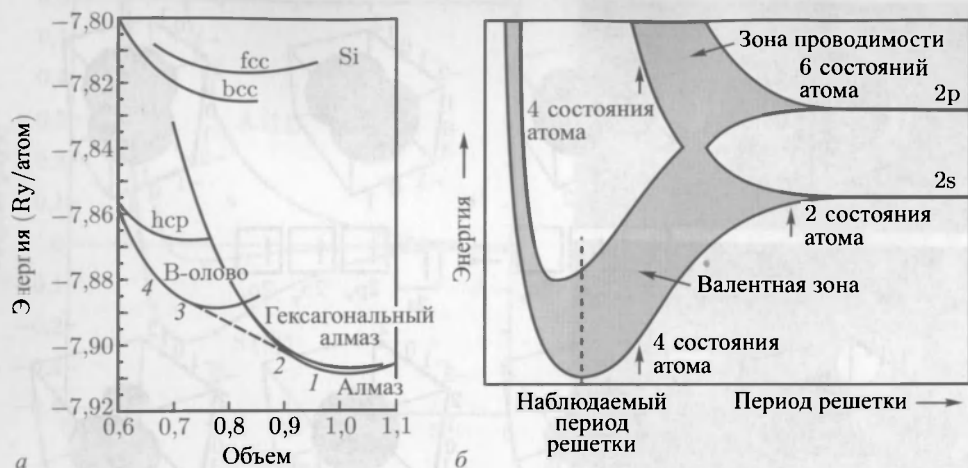


Рис. 2.4. *a* — Удельная энергия связи (на атом) в кремнии для различных кристаллических структур [100]; *б* — энергия электронных уровней углерода (в структуре алмаза) как функция расстояния между атомными ядрами (схематично) [101, 102]

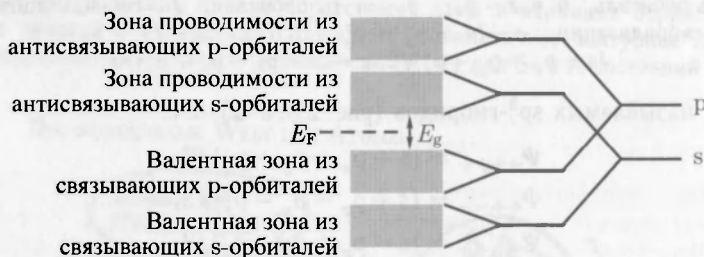


Рис. 2.5. Схема образования состояний энергетических зон валентной и проводимости из атомных s- и p-орбиталей. Условно показан уровень Ферми E_F внутри запрещенной зоны E_g

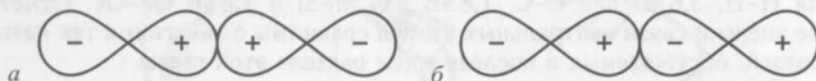


Рис. 2.6. Схематическое представление связывающих (а) и антисвязывающих (б) p-орбиталей. Знаки обозначают фазу волновых функций

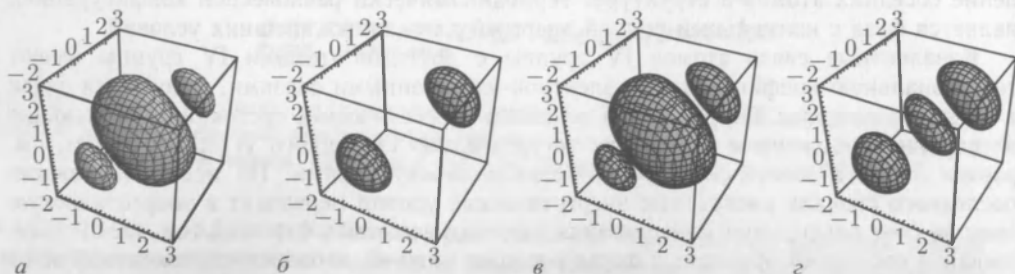


Рис. 2.7. Схематическое представление связывающих (а, в) и несвязывающих (б, г), симметричных (а, б) и несимметричных (в, г) sp^3 -орбиталей

схематически показана пространственная конфигурация связывающих и антисвязывающих р-орбиталей. Связывающие и антисвязывающие sp^3 -орбитали показаны на рис. 2.7, а, б и 2.13. Заметим также, что энергия кристалла зависит не только от расстояния между ядрами атомов, но и от их геометрического расположения (кристаллической структуры).

Каждый атом углерода имеет (во второй оболочке) четыре электрона и четыре незанятых состояния, всего восемь (октет). Они переходят в четыре заполненных состояния валентной зоны и четыре пустых в зоне проводимости. Между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости имеется энергетическая щель, или так называемая запрещенная зона (см. гл. 6).

2.2.3. sp^2 -связь. В то время как в неорганических полупроводниках притяжение атомов осуществляется ковалентными (или смешанными, см. раздел 2.4) связями на основе sp^3 -гибридизации, основой органических материалов является sp^2 -гибридизация. Этот механизм, обеспечивающий связи атомов углерода в графите, значительно сильнее sp^3 -связей атомов углерода в решетке алмаза. Рассмотрим в качестве простейшего примера органической молекулы бензольное кольцо C_6H_6 ,

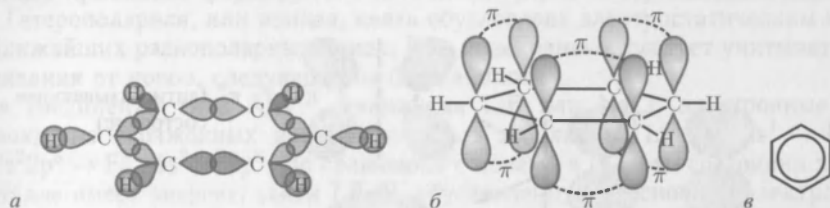


Рис. 2.8. Схематичное представление σ - (а) и π -связей (б) в бензоле и его символ (в)

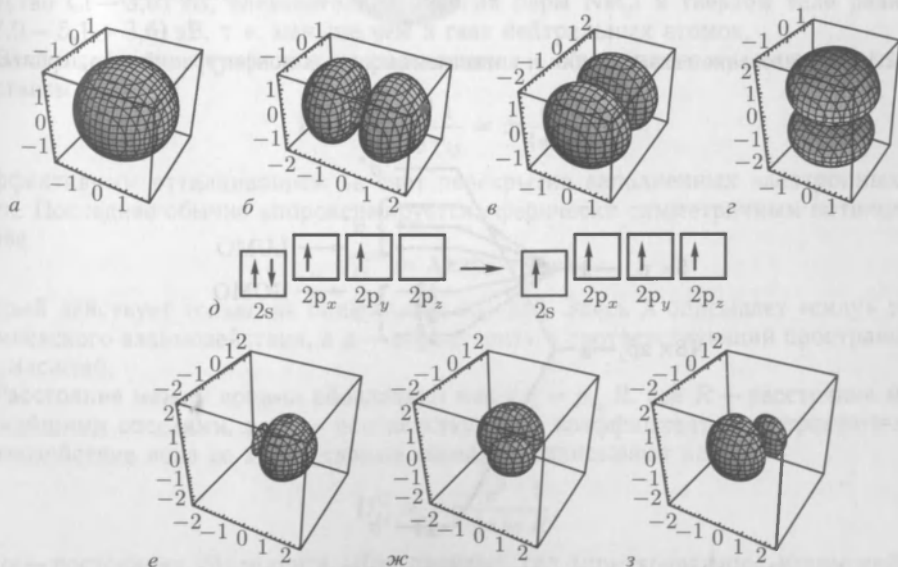


Рис. 2.9. а — s-орбиталь, б, в, з — p_x -, p_y - и p_z -орбитали, д — гибридизация, е, ж, з — орбитали sp^2 -гибридизации: $(s + \sqrt{2}p_x)/\sqrt{3}$ (е), $(s - 1/2p_x + 3/2p_y)/\sqrt{3}$ (ж), $(s - 1/2p_x - 3/2p_y)/\sqrt{3}$ (з)

являющееся одним из основных «строительных блоков» более крупных органических молекул и полимеров (рис. 2.8).

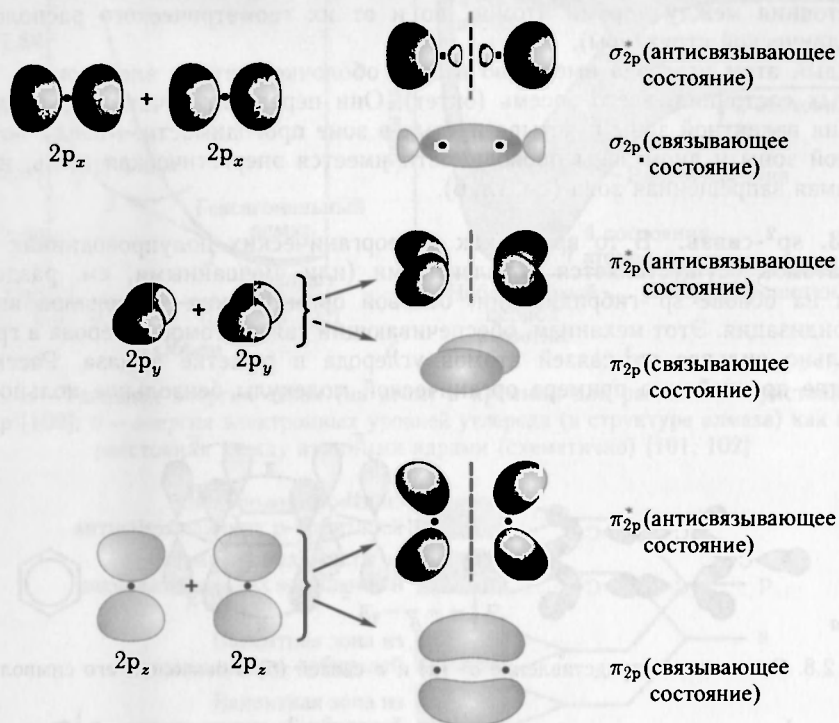


Рис. 2.10. Образование связывающих и антисвязывающих π -конфигураций из p_z -орбиталей

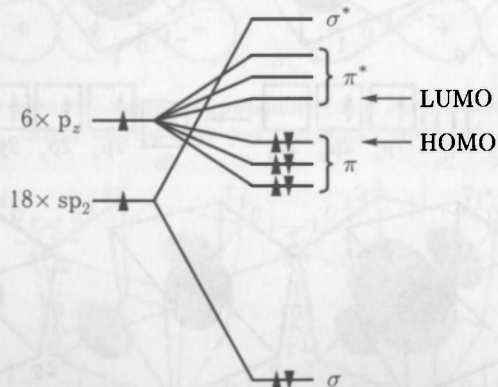


Рис. 2.11. Схема энергетических уровней в молекуле бензола

В молекуле бензола ближайшие атомы углерода связаны в плоские кольца (рис. 2.8, а) за счет так называемых связывающих σ состояний из sp^2 -орбиталей

с волновыми функциями (рис. 2.9), определенными формулами (2.2а-в).

$$\psi_1 = (s + \sqrt{2} p_x) / \sqrt{3}, \quad (2.2a)$$

$$\psi_2 = (s - \sqrt{1/2} p_x + \sqrt{3/2} p_y) / \sqrt{3}, \quad (2.2б)$$

$$\psi_3 = (s - \sqrt{1/2} p_x - \sqrt{3/2} p_y) / \sqrt{3}. \quad (2.2в)$$

Остающиеся p_z -орбитали также участвуют, хотя и менее эффективно, в формировании связи углеродных атомов (рис. 2.8, б), образуя связывающие (π , заполненные) и антисвязывающие (π^* , пустые) орбитали (рис. 2.10). Эти π и π^* -электронные состояния делокализованы в пределах соответствующего кольца. Между наивысшей заполненной молекулярной орбиталью (НОМО) и наинизшей свободной (LUMO) существует энергетическая щель (рис. 2.11). Отметим, что энергия антисвязывающей σ^* -орбитали больше антисвязывающих π^* состояний.

2.3. Ионная связь

Ионные кристаллы формируются из положительно и отрицательно заряженных ионов. Гетерополярная, или ионная, связь обусловлена электростатическим притяжением ближайших разнополярных ионов. При этом, однако, следует учитывать и силы отталкивания от ионов, следующих за ближайшими.

Для соединений типа AB^{VII} , таких как LiF или NaCl, электронные оболочки однократно заряженных ионов полностью заполнены: Li: $1s^2 2s^1 \rightarrow Li^+ : 1s^2$, F: $1s^2 2s^2 2p^5 \rightarrow F^- : 1s^2 2s^2 2p^6$. По сравнению с ионами в газовом состоянии пара NaCl в кристалле имеет энергию связи 7,9 эВ, обусловленную в основном электростатической энергией (энергией Маделунга). Вклад ван-дер-ваальсовых сил в эту величину составляет 1–2%. Как известно, энергия ионизации Na равна 5,14 эВ, а электронное сродство Cl – 3,61 эВ, следовательно энергия пары NaCl в твердом теле равна 6,4 (= 7,9 – 5,1 + 3,6) эВ, т. е. меньше чем в газе нейтральных атомов.

Взаимодействие двух ионов на расстоянии r_{ij} обусловлено кулоновским взаимодействием

$$U_{ij}^C = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

и эффективным отталкиванием за счет перекрытия заполненных электронных оболочек. Последнее обычно аппроксимируется сферически симметричным потенциалом остова

$$U_{ij}^{core} = \lambda \exp(-\lambda/\rho), \quad (2.4)$$

который действует только на ближайших соседей. Здесь λ описывает «силу» такого фермиевского взаимодействия, а ρ — параметризует соответствующий пространственный масштаб.

Расстояние между ионами обозначают как $r_{ij} = p_{ij} R$, где R — расстояние между ближайшими соседями, а p_{ij} — соответствующий коэффициент. Электростатическое взаимодействие иона со всеми своими соседями записывают как

$$U_{ij}^C = -\alpha \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}, \quad (2.5)$$

где α — постоянная Маделунга. Для твердых тел (притягивающее взаимодействие между ближайшими соседями) α положительно и равно

$$\alpha = \sum_{ij} \frac{\pm 1}{p_{ij}}. \quad (2.6)$$

Для одномерной цепочки $\alpha = 2 \ln 2$. Для структуры каменной соли NaCl (см. раздел 3.4.1) $\alpha \approx 1,7476$; для структуры CsCl (см. раздел 3.4.2) $\alpha \approx 1,7627$; а для структуры цинковой обманки (см. раздел 3.4.4) $\alpha \approx 1,6381$. Сравнение этих констант

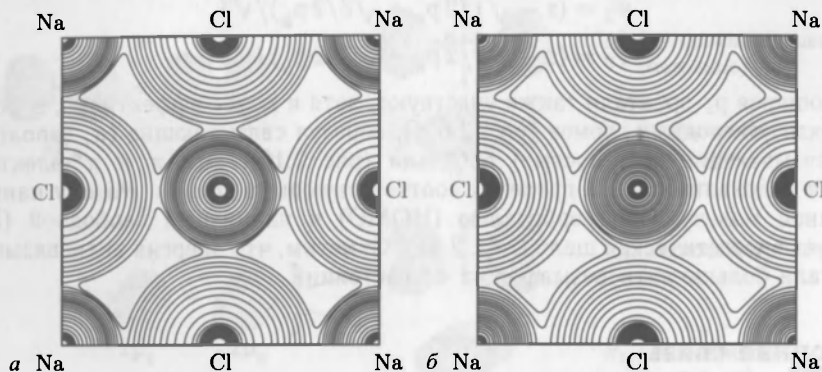


Рис. 2.12. Экспериментальное (а) и теоретическое (б) распределение объемной плотности заряда в плоскости (100) кристалла NaCl. Наименьший контур в промежуточной области соответствует плотности 7 е/нм^3 , а соседние контуры отличаются на множитель $\sqrt{2}$. Наблюдающиеся различия обусловлены тем, что рентгеновские измерения проводились при комнатной температуре [104]

указывает, что для формирования соединений предпочтительными являются структуры NaCl либо CsCl. На рис. 2.12 представлено распределение эффективной плотности объемного заряда в плоскости (100) кубической структуры NaCl. Для тетрагональных и орторомбических структур константы Маделунга рассчитаны в работе [105].

2.4. Смешанная связь

В то время как кристаллы элементов IV группы имеют чисто ковалентную природу, а кристаллы типа $A^I B^{VII}$ связаны почти исключительно ионными связями, в кристаллах соединений $A^{III} B^V$ (например, GaAs, InP) и $A^{II} B^{VI}$ (например, CdS, ZnO) реализуется промежуточный механизм так называемой смешанной связи.

Рассмотрим регулярную структуру, состоящую из атомов A и B . Выбрав начало координат в равноудаленной от A и B точке (например для структуры цинковой обманки (см. раздел 3.4.4) это будет $(1/8, 1/8, 1/8a)$), обозначим через V_A и V_B кулоновские потенциалы (экранированные), создаваемые этими атомами. Тогда потенциал для валентных электронов можно записать в виде суммы по всем атомам A и B

$$V_{\text{crystal}} = \sum_{\alpha} V_A(r - r_{\alpha}) + \sum_{\beta} V_B(r - r_{\beta}), \quad (2.7)$$

где α (β) и соответственно r_{α} (r_{β}) пробегает координаты всех A (B) атомов, составляющих рассматриваемый кристалл. Этот потенциал можно представить в виде суммы симметричной (V_c , ковалентной) и антисимметричной (V_i , ионной) частей, т. е.

$$V_c = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\alpha} V_A(r - r_{\alpha}) + \sum_{\alpha} V_B(r - r_{\alpha}) + \sum_{\beta} V_B(r - r_{\beta}) + \sum_{\beta} V_A(r - r_{\beta}) \right\}, \quad (2.8a)$$

$$V_i = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\alpha} V_A(r - r_{\alpha}) - \sum_{\alpha} V_B(r - r_{\alpha}) + \sum_{\beta} V_B(r - r_{\beta}) - \sum_{\beta} V_A(r - r_{\beta}) \right\}, \quad (2.8b)$$

Для гомополярных связей $V_i = 0$, а расщепление между связывающими и антисвязывающими состояниями, равное E_h , зависит главным образом от длины связи l_{AB} (определяющей относительное перекрытие атомных волновых функций). В частично-ионной связи орбитали не симметричны вдоль оси $A-B$, их центр смещен в сторону более электроотрицательного атома (рис. 2.7, в, г и 2.13).

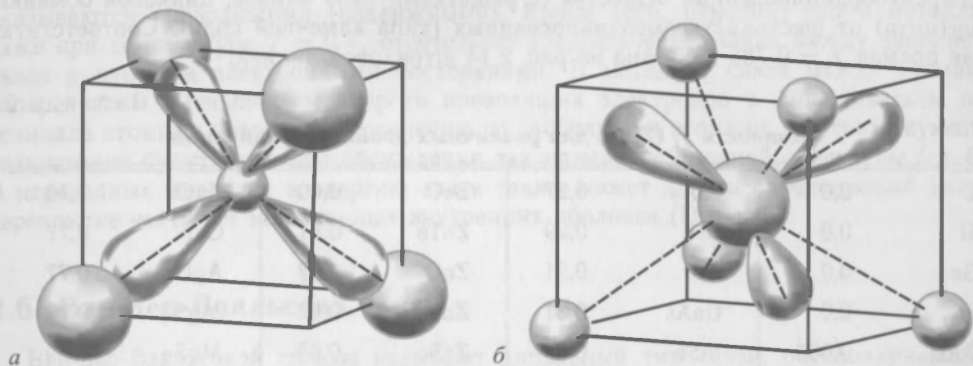


Рис. 2.13. Схематичное представление связывающих (а) и антисвязывающих (б) sp^3 -орбиталей [105]

Зонное расщепление¹⁾ между (наивысшим) связывающим и (наинизшим) антисвязывающим состояниями E_{ba} тогда можно записать как

$$E_{ba} = E_h + iC, \quad (2.9)$$

где C — обозначает часть зонного расщепления, обусловленную ионной (антисимметричной) частью потенциала и зависящую только от разности $V_A - V_B$. Величина C пропорциональна разности электроотрицательностей X атомов A и B : $C(A, B) = 5,75(X_A - X_B)$. При этом каждому материалу будет соответствовать точка (вектор) на плоскости (E_h, C) (рис. 2.14) с абсолютным значением зонного расщепления, определяемой формулой $E_{ba}^2 = E_h^2 + C^2$.

Степень ионности связи при этом определяется коэффициентом ионности (по Филлипсу) [108]

$$f_i = \frac{C^2}{E_h^2 + C^2}. \quad (2.10)$$

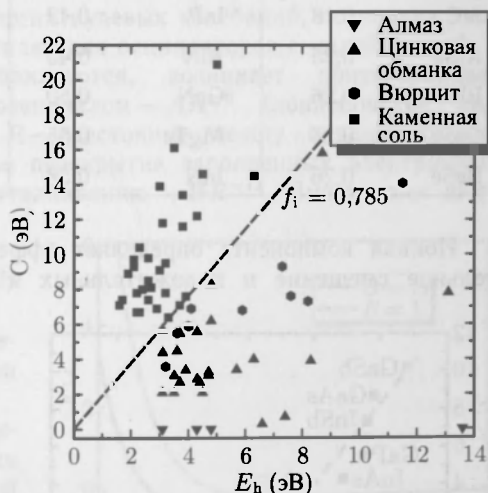


Рис. 2.14. Значения E_h и C для различных $A-B$ соединений. Штриховая линия $f_i = 0,785$ отделяет 4-координированные структуры от 6-координированных [106]

¹⁾ Эту энергию не следует путать с шириной запрещенной зоны ΔE_{cv} , представляющей собой разность энергии наинизшего состояния зоны проводимости и наивысшего — валентной в то время как энергия расщепления E_{ba} — это разность энергий состояний зоны проводимости и валентной в центре зоны Бриллюэна. Довольно часто вместо ΔE_{cv} используют символ E_g .

Согласно (2.10), ковалентной частью связи будем считать $(1 - f_i)$. Степень ионности можно представлять и величиной угла, тангенс которого равен отношению C/E_h на (E_h, C) -диаграмме. В табл. 2.1 представлены значения коэффициента ионности (2.10) для довольно большого числа бинарных соединений. Отметим, что критическое значение ионности $f_i = 0,785$ довольно точно разделяет (для более чем 70 соединений) четырехкоординированные вещества (с решетками типа алмаза, цинковой обманки, вюртцита) от шестикратнокоординированных (типа каменной соли). Соответствующая прямая $f_i = 0,785$ показана на рис. 2.14 штриховой линией.

Таблица 2.1

Ионность f_i (2.10) для различных двойных соединений

C	0,0	AlAs	0,27	BeO	0,60	CuCl	0,75
Si	0,0	BeS	0,29	ZnTe	0,61	CuF	0,77
Ge	0,0	AlP	0,31	ZnO	0,62	AgI	0,77
Sn	0,0	GaAs	0,31	ZnS	0,62	MgS	0,79
BAs	0,002	InSb	0,32	ZnSe	0,63	MgSe	0,79
BP	0,006	GaP	0,33	HgTe	0,65	CdO	0,79
BeTe	0,17	InAs	0,36	HgSe	0,68	HgS	0,79
SiC	0,18	InP	0,42	CdS	0,69	MgO	0,84
AlSb	0,25	AlN	0,45	CuI	0,69	AgBr	0,85
BN	0,26	GaN	0,50	CdSe	0,70	LiF	0,92
GaSb	0,26	MgTe	0,55	CdTe	0,72	NaCl	0,94
BeSe	0,26	InN	0,58	CuBr	0,74	RbF	0,96

Ионная компонента определяет эффективный заряд e^* , связывающий относительное смещение u положительных и отрицательных ионов с результирующей поляризацией $P = e^*/2a^3$ [109]. С ионностью связан и так называемый s -параметр, описывающий изменение эффективного заряда e^* при отклонениях длины ковалентных связей b от их равновесных значений b_0

$$e^*(b) = e^*(b_0) \left(\frac{b}{b_0} \right)^s \approx e_0^* (1 + s\epsilon), \quad (2.11)$$

где ϵ — деформация длины связи $b/b_0 = 1 + \epsilon$. Это выражение справедливо, если предполагать, что как в материалах $A^{III}B^{IV}$, так и в $A^{II}B^{VI}$ заряд металлического иона всегда положителен. Взаимосвязь параметра s и параметра ионности f_i для ряда типичных сложных полупроводниковых соединений показана на рис. 2.15.

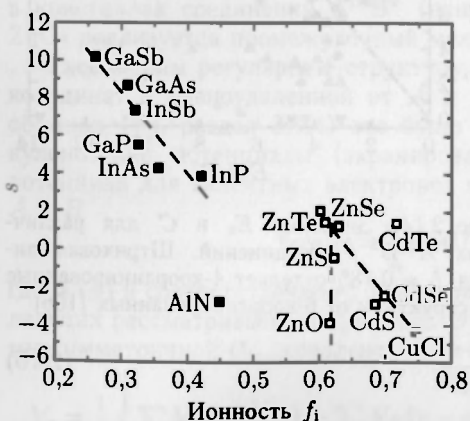


Рис. 2.15. s — параметр, определенный формулой (2.11) как функция ионности f_i (2.10) для ряда сложных полупроводников. Данные из [111], для CuCl — из [110]

2.5. Металлическая связь

Рассматривая металлические вещества, можно считать, что в них положительно заряженные атомные остовы (ядро плюс внутренние электронные оболочки) погружены (встроены) в более или менее однородное море валентных электронов, которые оказываются проводящими (подвижными). Кроме того, отметим, что в металлах даже при температуре $T = 0$ К, отсутствует энергетическая щель между заполненными и пустыми электронными состояниями. В металлах связи между атомами опосредованы уменьшением энергии проводящих электронов в периодическом потенциале атомных остовов по сравнению со свободными атомами. Соответствующие разъяснения будут даны при обсуждении так называемой зонной структуры (гл. 6). В переходных металлах в энергию связи также может давать определенный вклад перекрытие частично заполненных внутренних оболочек (D или F).

2.6. Ван-дер-Ваальсова связь

Ван-дер-Ваальсовой связью называют дипольный тип связи, обуславливающий кристаллизацию атомов благородных газов при низких температурах. Ne, Ar, Kr и Xe, кристаллизующихся в плотно упакованную гранецентрированную решетку (см. раздел 3.3.5). Ne³ и Ne⁴ являются исключениями, они не затвердевают даже при $T = 0$ К за счет сравнительно высокой энергии нулевых колебаний, поскольку этот квантово-механический эффект особенно силен для осцилляторов с малой массой.

Когда два нейтральных атома сближаются, возникает притягивающее диполь-дипольное взаимодействие с потенциалом $-AR^{-6}$ (лондоновское или ван-дер-ваальсово взаимодействие), где R — расстояние между ядрами атомов. С другой стороны, квантово-механическое перекрытие заполненных электронных оболочек атомов приводит к сильному отталкиванию $+BR^{-12}$. Вместе они дают связывающий потенциал

$$V_{\text{ЛД}}(R) = -\frac{A}{R^6} + \frac{B}{R^{12}} \quad (2.12)$$

Леннарда-Джонса (см. рис. 2.16) с энергетическим минимумом $E_{\min} = -A^2/(2B)$ при $R = (2B/A)^{1/6}$.

Природу притягивающего диполь-дипольного взаимодействия можно попытаться понять с помощью следующей одномерной квантово-механической модели. Рассматриваются два атома с фиксированным положительным зарядом ядер, находящиеся на расстоянии R друг от друга. Их отрицательно заряженные электронные оболочки могут смещаться вдоль оси x , соединяющей ядра, что отвечает поляризации атомов. Собственные движения электронов будем описывать в терминах двух гармонических осцилляторов, центрированных в положениях 0 и R . Без учета взаимодействия (R очень велико) рассматриваемая система описывается гамильтонианом

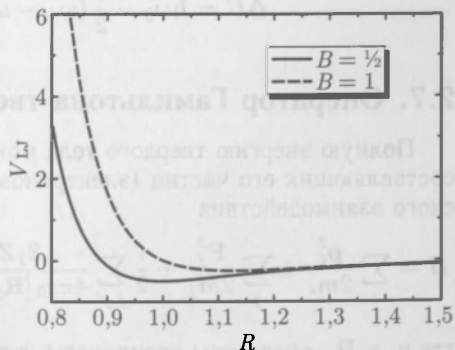


Рис. 2.16. Потенциал Леннарда-Джонса (2.12) для $A = 1$ и двух значений B

$$H_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + Cx_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + Cx_2^2. \quad (2.13)$$

Здесь x_1 и x_2 — смещения электронных оболочек соответствующих атомов как целого относительно своих ядер. Оба гармонических осциллятора имеют одинаковую резонансную частоту $\omega_0 = \sqrt{C/m}$ и соответствующую энергию нулевых колебаний $\hbar\omega_0/2$. Оператором возмущения системы является кулоновское взаимодействие всех соответствующих четырех зарядов

$$H_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1+x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R-x_2} \approx -\frac{2e^2}{R^3}x_1x_2. \quad (2.14)$$

Приближение, разумеется, справедливо для малых амплитуд колебаний $x_i \ll R$. Далее, переходя к нормальным координатам

$$x_s = \frac{x_1+x_2}{\sqrt{2}}, \quad x_a = \frac{x_1-x_2}{\sqrt{2}}, \quad (2.15)$$

приходим к гамильтониану

$$H = H_0 + H_1 = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right]. \quad (2.16)$$

Гамильтониан (2.16) также описывает систему двух несвязанных гармонических осцилляторов, но с различающимися резонансными частотами

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) / m} \approx \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 + \dots \right]. \quad (2.17)$$

Как и следовало ожидать, полученная с учетом взаимодействия средняя энергия нулевых колебаний системы оказывается меньше энергии несвязанных осцилляторов как раз на величину притягивающего ван-дер-ваальсового потенциала $-A/R^6$, отражающего чисто квантово-механический эффект уменьшения энергии нулевых колебаний связанных осцилляторов:

$$\Delta U = \hbar\omega_0 - \frac{1}{2}(\omega_+ - \omega_-) \approx -\hbar\omega_0 \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 = -\frac{A}{R^6}. \quad (2.18)$$

2.7. Оператор Гамильтона твердого тела

Полную энергию твердого тела можно записать как сумму кинетических энергий составляющих его частиц (электронов и ядер) и потенциальной энергии их кулоновского взаимодействия

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.19)$$

где \mathbf{r}_i и \mathbf{R}_j операторы координаты, а \mathbf{p}_i и \mathbf{P}_j операторы импульса электронов и ядер соответственно.

Третье и четвертое слагаемые этого выражения представляют собой электростатическую энергию ядерно-ядерного и электрон-электронного кулоновского отталкивания, а пятое соответственно — притяжения между электронами и ядрами.

Остановимся сначала на стандартной последовательности приближений, используемых при рассмотрении гамильтониана (2.19). Первое заключается в разделении электронной подсистемы твердого тела на группу внутренних оболочек, образующих вместе с ядром так называемый атомный остов, и группу валентных электронов с суммарным зарядом, противоположным заряду атомных остовов.

Следующим является приближение Борна–Оппенгеймера (или адиабатическое), использующее существенное различие масс электронов и ядер (более чем в 1000 раз), следствием которого является различие скорости движения ядер и электронов. Действительно, энергии ионных колебаний (фононы, см. раздел 5.2.) составляют, как правило, несколько МэВ, в то время как энергия типичных электронных возбуждений ~ 1 эВ. Поэтому электроны всегда как бы «видят» мгновенную картину положения ионов в пространстве, в то время как ионы «видят» электронные координаты, усредненные по многим периодам электронных колебаний. Соответствующие рассуждения приводят к гамильтониану

$$H = H_{\text{ions}}(\mathbf{R}_j) + H_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0}) + H_{e-\text{ion}}(\mathbf{r}_i, \delta\mathbf{R}_j). \quad (2.20)$$

Здесь первый член описывает движения атомных остовов в усредненном по времени потенциале электронов и собственном ионном потенциале. Второе слагаемое описывает движения электронов в поле ионов, занимающих свое среднее положение \mathbf{R}_{j0} . Третье слагаемое является гамильтонианом электрон-фононного взаимодействия, которое зависит от электронных координат и отклонений ионных координат от их среднего значения $\delta\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j0}$. Электрон-фононное взаимодействие ответственно как за электрическое сопротивление, так и за сверхпроводимость.

3 КРИСТАЛЛЫ

3.1. Введение

В полупроводниках, наиболее значимых с точки зрения практики, порядок расположения атомов относительно прост и высоко симметричен. Классификация кристаллов основывается на выявлении типов симметрии соответствующих атомных структур. Применение теории точечных групп [112] позволяет делать фундаментальные выводы об упругих и электрических свойствах кристаллов. Наличие высокосимметричных плоскостей кристаллической решетки наглядно демонстрируют кристаллическая форма природных минералов и характер плоскостей, образующихся при их скалывании.

Поликристаллические полупроводники состоят из разориентированных монокристаллических зерен (кристаллитов) конечных размеров, в каждом из которых кристаллическая структура идеальна. Границы зерен при этом рассматриваются как макроструктурные макродефекты кристалла (см. 4.4.3). Аморфные полупроводники не имеют упорядоченной структуры на атомном уровне (см. 3.3.7.).

3.2. Кристаллическая структура

Кристаллы рассматриваются как квазибесконечное периодическое повторение элементарных «строительных» блоков. Решетка (решетка Бравэ) характеризуется тремя векторами фундаментальных трансляций \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 , не лежащими в одной плоскости, и состоит из совокупности точек с \mathbf{R} вида

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3. \quad (3.1)$$

Здесь n_i — все возможные целые числа (рис. 3.1).

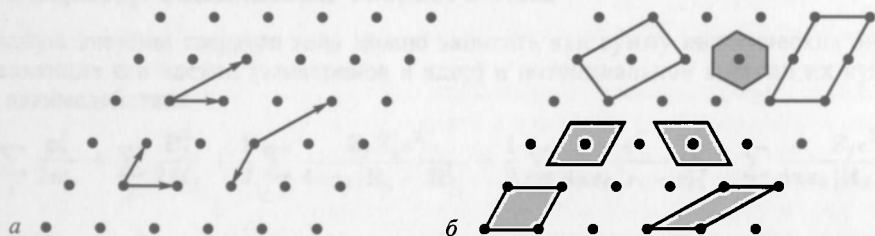


Рис. 3.1. *a* — двумерная решетка и различные пары порождающих ее векторов; *б* — элементарные ячейки решетки; серым цветом закрашены примитивные элементарные ячейки

Кристаллическая структура определяется кристаллической решеткой и структурой элементарной кристаллической ячейки (рис. 3.2). В простейшем случае, например, в кристаллах Cu, Fe, Al элементарная ячейка представляет собой отдельный атом. В кристаллах C (алмаза), Si, Ge элементарная ячейка состоит из двух одинаковых атомов (Si-Si, Ge-Ge). Элементарные ячейки сложных полупроводников, таких как GaAs или InP, представляют собой группу из двух различных атомов (Ga-As,

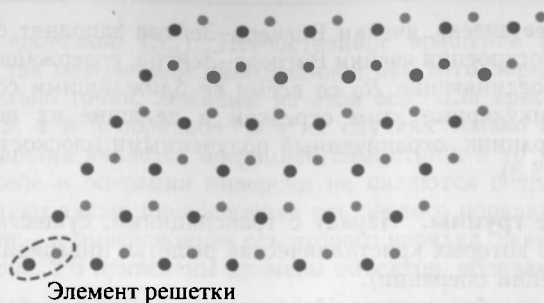


Рис. 3.2. Кристаллическая структура с элементарной ячейкой с базисом

Ип-Р). Существуют и более сложные структуры элементов решетки. Например, наименьшая кубическая ячейка NaCd_2 состоит из 1192 атомов, а ячейка кристалла протеинов может содержать до 10 000 атомов.

Вышесказанное суммирует утверждение: Кристаллическая структура = Решетка \times Базовая ячейка.

3.3. Решетка

Решетка, согласно 3.2, задается тремя векторами \mathbf{a}_i . Симметрия решетки определяющим образом влияет на физические свойства полупроводников. Сама же симметрия решеток описывается соответствующими группами операции симметрии.

3.3.1. Элементарная ячейка. Заметим прежде всего, что выбор базисных векторов \mathbf{a}_i для решетки Бравэ неоднозначен (рис. 3.1). Область пространства, ограниченная параллелепипедом, заданным тремя выбранными векторами, называется элементарной ячейкой. Элементарная ячейка минимального объема носит название примитивной элементарной ячейки (рис. 3.1, б). Примитивная элементарная ячейка содержит только одну точку решетки. Элементы решетки Бравэ, лежащие ближе всего к данной точке, называются ее ближайшими соседями. Количество ближайших соседей называют координационным числом решетки. Например, координационное число простой кубической решетки равно 6.

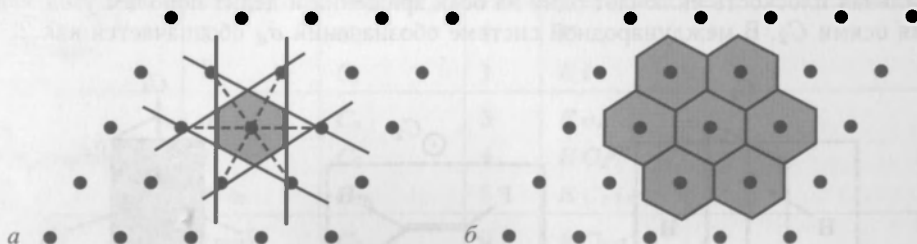


Рис. 3.3. а — построение двумерной ячейки Вигнера–Зейтца; б — заполнение плоскости ячейками Вигнера–Зейтца

Наиболее часто в качестве примитивной ячейки решетки Бравэ выбирают ячейку Вигнера–Зейтца. Ячейка Вигнера–Зейтца с центром в точке R_0 решетки есть область пространства, расположенная ближе к данной точке, чем к какой-либо другой точке решетки. Поскольку для каждой точки пространства найдется одна и только одна точка решетки, удовлетворяющая этому условию (кроме точек, лежащих на общей

границе двух и более ячеек), ячейки Вигнера–Зейтца заполняют без перекрытия все пространство. Для построения ячейки Вигнера–Зейтца, содержащей точку R_0 , нужно провести отрезки, соединяющие R_0 со всеми ее ближайшими соседями, построить плоскости, перпендикулярные этим отрезкам и делящие их пополам, и выбрать наименьший многогранник, ограниченный полученными плоскостями и содержащий данную точку (рис. 3.3).

3.3.2. Точечные группы. Наряду с трансляциями, существуют и другие операции, относительно которых кристаллическая решетка инвариантна (остается неизменной при выполнении операции).

Тождественное преобразование. Нейтральный элемент любой точечной группы, означающий отсутствие каких либо преобразований в кристаллической решетке. Обозначается символом $1(E)$ в международной системе обозначений.

Вращение. Поворот вокруг какой либо оси на определенный угол. В кристаллах симметрию могут сохранять лишь повороты на 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$, равно как и результаты перемножения этих величин. Соответствующие оси $n = 1-, 2-, 3-, 4-, 6-$ порядка обозначают соответствующие элементы группы n (в международной системе) или C_n . Примеры объектов, обладающих поворотными осями симметрии, приведены на рис. 3.4.

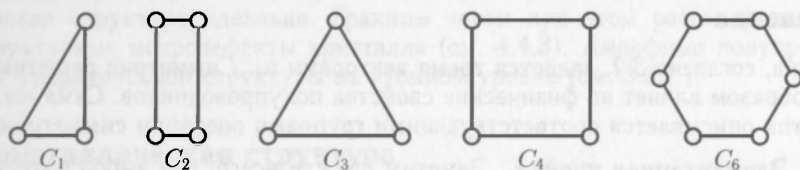


Рис. 3.4. Двумерные объекты, обладающие перпендикулярными осями вращения C_n . Следует отметить, что кружки в вершинах не означают зеркальной симметрии относительно плоскости рисунка

Зеркальное отражение в плоскости, проходящей через точку решетки. Различия в плоскостях отражения, приведенных на рис. 3.5, обозначаются символом σ . Различают отражение σ_h — когда зеркальная плоскость перпендикулярна поворотной оси, σ_v — зеркальная плоскость включает ось эквивалентного вращения; σ_d — когда зеркальная плоскость включает одну из осей вращения и делит пополам угол между двумя осями C_2 . В международной системе обозначений σ_h обозначается как 2.

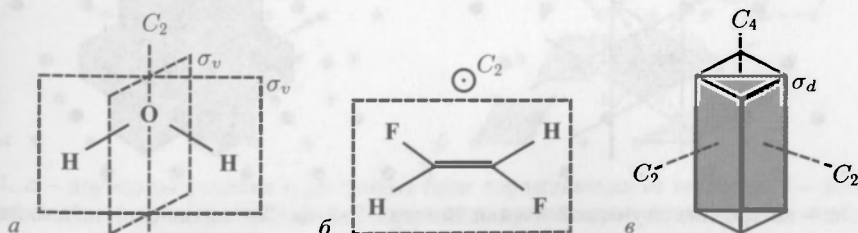


Рис. 3.5. Зеркальные плоскости: а — σ_v на примере молекулы H_2O , б — σ_h на примере молекулы F_2H_2 , в — σ_d

Инверсия (1 или i). Операция инверсии относительно центра симметрии переводит точку с радиус-вектором \mathbf{r} в точку $-\mathbf{r}$ в системе координат с началом в центре симметрии. Инверсия обозначается $1(i)$ в международной системе обозначений.

Несобственное вращение (S_n). Несобственное вращение представляет собой поворот C_n вокруг так называемой инверсионной оси n -го порядка с последующей инверсией относительно точки, лежащей на этой оси. Для кристаллов существуют инверсионные оси 3, 4 и 6 порядков. В этих случаях только составная операция несобственного вращения является операцией симметрии, в то время как операция поворота сама по себе и операция инверсии не являются операциями симметрии. Формально существуют также инверсионная ось первого порядка — она эквивалентна центру симметрии — и инверсионная ось второго порядка, эквивалентная зеркальной плоскости. На рис. 3.6 приведены примеры объектов, обладающих инверсионной осью.

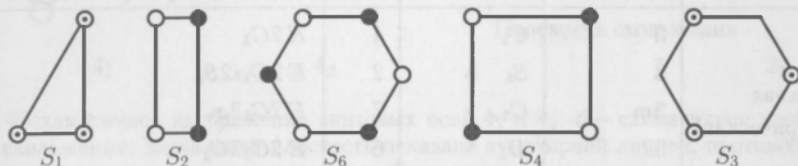


Рис. 3.6. Примеры двумерных объектов, обладающих инверсионной осью S_n . Отметим, что белые и черные точки не означают симметрии по отношению к плоскости рисунка: они белые при взгляде сверху и черные — снизу. Кружочками с точкой обозначены вершины с σ_h -симметрией, которые выглядят одинаково сверху и снизу

Перечисленные операции симметрии образуют 32 точечные группы. Названия этих групп в различных номенклатурах, а также образующие их операции симметрии перечислены в табл. 3.1. Видно, что наибольшей симметрией обладает кристаллографический класс $O_h = O \times i$ кубической системы. Тетраэдрический класс T_d (к которому относится, например, молекула метана) является подклассом O_h .

Таблица 3.1

Тридцать две точечные группы. N_{sg} обозначает число пространственных групп

Система	Класс		N_{sg}	Элементы симметрии
	Международный	Шенфлиса		
триклинная	1	C_1	1	E
	$\bar{1}$	C_i	1	$E i$
моноклинная	m	C_s	3	$E \sigma_h$
	2	C_2	4	$E C_2$
	$2/m$	C_{2h}	6	$E C_2 i \sigma_h$
орторомбическая	$2mm$	C_{2v}	9	$E C_2 \sigma'_v \sigma''_v$
	222	D_2	22	$E C_2 C'_2 C''_2$
	mmm	D_{2h}	28	$E C_2 C_2 C''_2 i \sigma_h \sigma'_v \sigma''_v$
тетрагональная	4	6	C_4	$E 2C_4 C_2$
	4	2	S_4	$E 2S_4 C_2$
	$4/m$	6	C_{4h}	$E 2C_4 C_2 i 2S_4 \sigma_h$
	$4mm$	10	C_{4v}	$E 2C_4 C_2 2\sigma'_v 2\sigma_d$

Продолжение табл. 2.1

Система	Класс		N_{sg}	Элементы симметрии
	Международный	Шенфлиса		
тетрагональная	42m	12	D_{2d}	$E C_2 C_2' C_2'' 2\sigma_d 2S_4$
	422	12	D_4	$E 2C_4 C_2 2C_2' 2C_2''$
	4/mmm	20	D_{4h}	$E 2C_4 C_2 2C_2' 2C_2'' i 2S_4 \sigma_h 2\sigma_v' 2\sigma_h$
тригональная (ромбоэдрическая)	3	C_3	4	$E 2C_3$
	3	S_6	2	$E 2C_3 i 2S_6$
	3m	C_{3v}	7	$E 2C_3 3\sigma_v$
	32	D_3	6	$E 2C_3 3C_2$
	3m	D_{3d}	6	$E 2C_3 3C_2 i 2S_6 3\sigma_d$
гексагональная	6	C_{3h}	6	$E 2C_3 \sigma_h 2S_3$
	6	C_6	1	$E 2C_6 2C_3 C_2$
	6/m	C_{6h}	2	$E 2C_6 2C_3 C_2 i 2S_3 2S_6 \sigma_h$
	6m2	D_{3h}	6	$E 2C_3 3C_2 \sigma_h 2S_3 3\sigma_v$
	6mm	C_{6v}	4	$E 2C_6 2C_3 C_2 3\sigma_v 3\sigma_d$
	622	D_6	4	$E 2C_6 2C_3 C_2 3C_2' 3C_2''$
	6/mmm	D_{6h}	4	$E 2C_6 2C_3 C_2 3C_2' 3C_2'' i 2S_3 2S_6 \sigma_h 3\sigma_d 3\sigma_v$
кубическая	23	T	5	$E 4C_3 4C_3^2 3C_2$
	m3	T_h	7	$E 4C_3 4C_3^2 3C_2 i 8S_6 3\sigma_h$
	43m	T_d	8	$E 8C_3 3C_2 6\sigma_d 6S_4$
	432	O	6	$E 8C_3 3C_2 6C_2' 6C_4$
	m3m	O_h	10	$E 8C_3 3C_2 6C_2' 6C_4 i 8S_6 3\sigma_h 6\sigma_d 6S_4$

Симметрию поверхностей описывают 10 двумерных точечных групп.

3.3.3. Пространственные группы. Пространственные группы симметрии представляют собой сумму точечных групп симметрии и трансляций. Например, операции поворота вокруг поворотной оси n -го порядка, сопровождаемой трансляцией вдоль этой оси, отвечает винтовая ось n_m . Здесь индекс n обозначает порядок поворотной оси ($2\pi/n$), а индекс m определяет величину трансляции cm/n , где c — период кристаллической решетки вдоль оси. На рис. 3.7, а показана винтовая ось 4_1 . Для кристаллических систем существует 11 винтовых осей¹⁾.

Операции отражения относительно плоскости, содержащей поворотную ось, сопровождаемой трансляцией вдоль этой оси, соответствует плоскость скольжения (рис. 3.7, б). При осевом скольжении (скольжение b-типа) трансляция параллельна зеркальной плоскости. Диагональное скольжение (d-типа) включает трансляции по

¹⁾ 2₁, 3₁, 3₂, 4₁, 4₂, 4₃, 6₁, 6₂, 6₃, 6₄, 6₅.

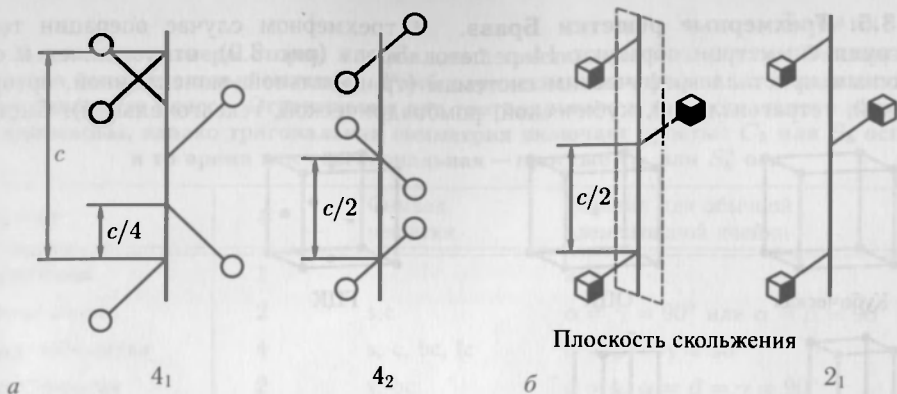


Рис. 3.7. *а* — схематичное изображение винтовых осей 4_1 и 4_2 . *б* — схематичное изображение плоскости скольжения. Зеркальная плоскость показана пунктирной линией, противоположные грани куба отмечены разными цветами. Для сравнения показана винтовая ось 2_1

двум или трем осям. Третий тип скольжения — скольжение типа алмаза. Существует всего 230 пространственных групп, приведенных в приложении В и более детально рассмотренных в [113]¹⁾.

При рассмотрении симметрии поверхностей главными являются 17 двумерных пространственных групп.

3.3.4. Двумерные решетки Бравэ. Двумерные решетки Бравэ играют существенную роль при описании свойств симметрии поверхностей кристаллов. Существует 4 типа двумерных решеток Бравэ: квадратная, гексагональная, прямоугольная и прямоугольно-центрированная (рис. 3.8).

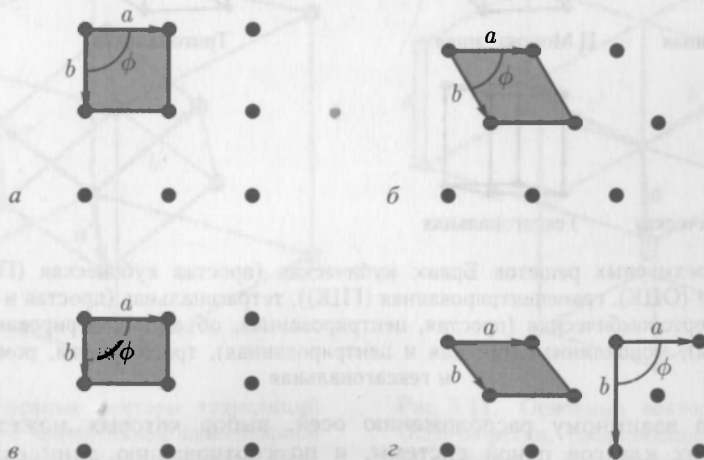


Рис. 3.8. Двумерные решетки Бравэ с примитивными элементарными ячейками: *а* — квадратная ($a = b$, $\phi = 90^\circ$), *б* — гексагональная ($a = b$, $\phi = 60^\circ$), *в* — прямоугольная ($a \neq b$, $\phi = 90^\circ$), *г* — прямоугольно-центрированная ($a \neq b$, $\phi = 90^\circ$, для прямоугольной элементарной ячейки с базисом, изображенным справа)

¹⁾ В частности, в приложении 10 этой ссылки.

3.3.5. Трехмерные решетки Бравэ. В трехмерном случае операции точечных групп симметрии образуют 14 решеток Бравэ (рис. 3.9), относящихся к семи различным кристаллографическим системам (тригональной, моноклинной, орторомбической, тетрагональной, кубической, ромбоэдрической, гексагональной). Системы

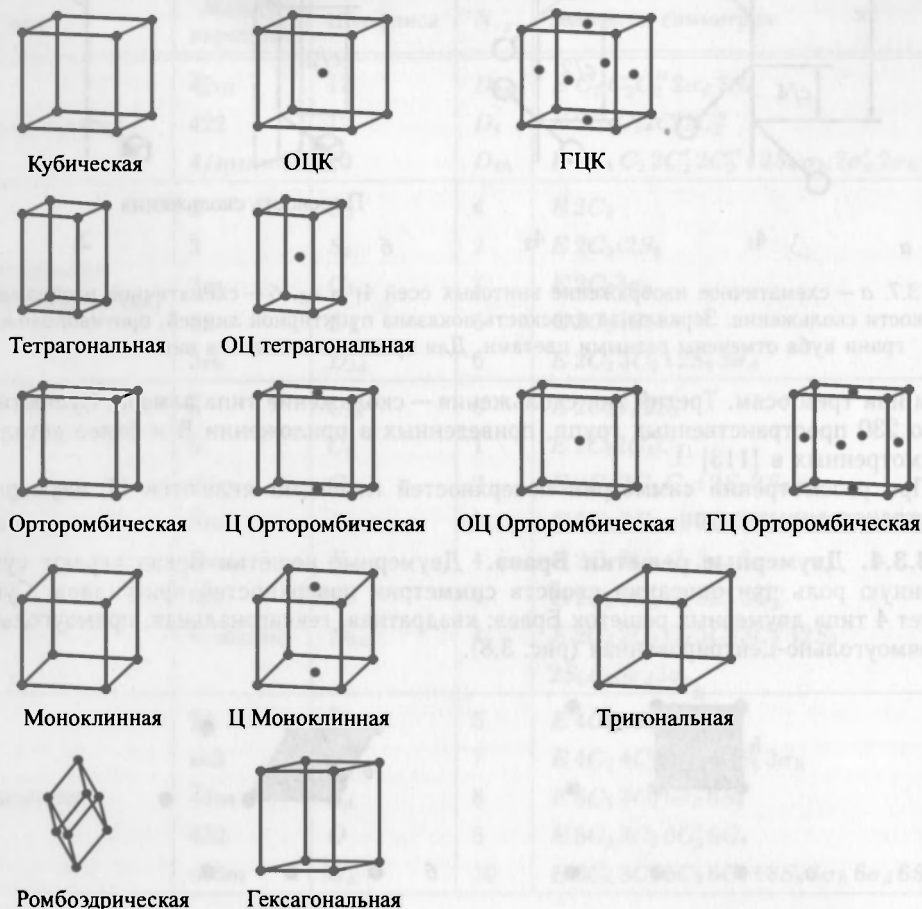


Рис. 3.9. 14 трехмерных решеток Бравэ: кубическая (простая кубическая (ПК), объемно-центрированная (ОЦК), гранецентрированная (ГЦК)), тетрагональная (простая и объемно-центрированная), орторомбическая (простая, центрированная, объемно-центрированная и гранецентрированная), моноклинная (простая и центрированная), тригональная, ромбоэдрическая и гексагональная

различают по взаимному расположению осей, выбор которых может быть одинаков для всех классов одной системы, и по соотношению длин отрезков этих осей, характеризующих периоды решетки (табл. 3.2). К одной системе могут относиться несколько классов. Например, к кубической системе относятся кристаллы с простой кубической, гранецентрированной (ГЦК) и объемно-центрированной ячейкой (ОЦК).

Далее будут более подробно рассмотрены некоторые важные типы кристаллических решеток, в частности, решеток, наиболее часто встречающихся в полупроводниках.

Таблица 3.2

Условия на размеры сторон и углов для 7 кристаллических классов. Указаны только положительные значения. Ромбоэдрическая система является подклассом тригонального класса. Ограничения для тригонального и гексагонального классов одинаковы, однако тригональная симметрия включает простые C_3 или S_6 оси, в то время как гексагональная — простые C_3 или S_6^5 оси

Система	#	Символ решетки	Условия для обычной элементарной ячейки
триклинная	1		нет
моноклинная	2	s, c	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ или $\alpha = \beta = 90^\circ$
орторомбическая	4	s, c, bc, fc	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
тетрагональная	2	s, bc	$a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
кубическая	3	s, bc, fc	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
тригональная	1		$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
(ромбоэдрическая)	1		$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$
гексагональная	1		$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Кубические ГЦК- и ОЦК-решетки

Простейшие векторы трансляции для ГЦК- и ОЦК-решеток изображены на рис. 3.10 и 3.11, соответственно. Такие типы строения решеток свойственны многим металлам, например, меди (ГЦК) и вольфраму (ОЦК).

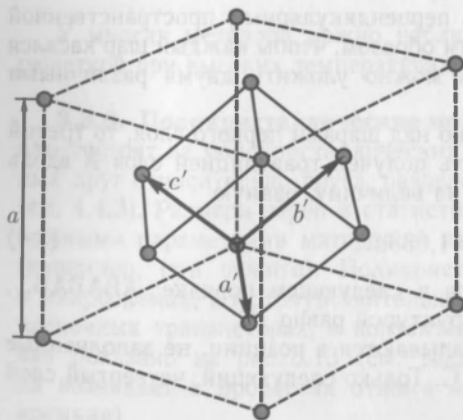


Рис. 3.10. Основные векторы трансляций ГЦК-решетки с примитивной элементарной ячейкой, имеющей форму ромбоэдра. Векторы соединяют вершину куба с точками, расположенными в центрах граней куба. Векторы трансляций приведены в формулах (3.2) Угол между векторами равен 60°

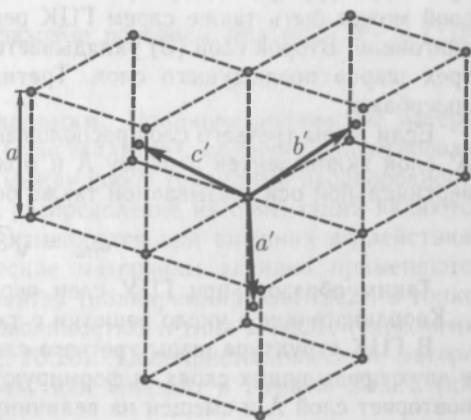


Рис. 3.11. Основные векторы трансляций ОЦК-решетки, соединяющие вершины куба с точками, расположенными в центрах граней. Примитивная элементарная ячейка имеет форму ромбоэдра с векторами (3.3) и углом между векторами, равным приблизительно $70,5^\circ$

Гранецентрированная решетка представляет собой простую кубическую решетку, на каждой из шести граней ячейки которой помещено еще по одной точке решетки.

В качестве тройки основных векторов для ГЦК-решетки можно выбрать следующие:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= \frac{a}{2} (\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y), \\ \mathbf{b}' &= \frac{a}{2} (\mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), \\ \mathbf{c}' &= \frac{a}{2} (\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_z). \end{aligned} \quad (3.2)$$

В ячейке ОЦК-решетки, помимо точек, расположенных в вершинах куба, присутствует еще одна точка на пересечении трех пространственных диагоналей куба $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$. Здесь в качестве альтернативных основных векторов часто используют:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= \frac{a}{2} (\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_z), \\ \mathbf{b}' &= \frac{a}{2} (-\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z), \\ \mathbf{c}' &= \frac{a}{2} (\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y + \mathbf{e}_z). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Гексагональная плотнейшая упаковка

Уложить шары наиболее плотным образом на поверхности можно при помощи двумерной гексагональной решетки Бравэ. Наиболее плотно уложить шары в трехмерном пространстве можно двумя способами: при помощи ГЦК-решетки и при помощи гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ). Обе эти решетки имеют коэффициент заполнения 74%.

Для построения ГПУ первый слой (А) укладывается на плоскости в гексагональную структуру (рис. 3.12), при этом каждый шар имеет 6 ближайших соседей. Этот слой может быть также слоем ГЦК решетки, перпендикулярным пространственной диагонали. Второй слой (В) укладывается таким образом, чтобы каждый шар касался трех шаров предыдущего слоя. Третий слой можно уложить двумя различными способами.

Если шары третьего слоя расположены точно над шарами первого слоя, то третий А' слой эквивалентен первому А и может быть получен трансляцией слоя А вдоль вертикальной оси (называемой также осью c) на величину, равную

$$c_{\text{ГПУ}} = \sqrt{8/3} a \approx 1,633a. \quad (3.4)$$

Таким образом, при ГПУ слои чередуются в следующем порядке: АВАВАВ... Координационное число решетки с такой структурой равно 12.

В ГЦК структуре шары третьего слоя укладываются в позиции, не заполненные в двух предыдущих слоях, и формируют слой С. Только следующий, четвертый слой повторяет слой А и смещен на величину

$$c_{\text{ГЦК}} = \sqrt{6} a \approx 2,45a. \quad (3.5)$$

Слои ГЦК структуры уложены в порядке: АВСАВСАВС...

В плоскости ГЦК решетки, в которой точки решетки образуют гексагональную структуру, называемой плоскостью $\{111\}$, расстояние между соседними точками равно $a = a_0/\sqrt{2}$, где a_0 — постоянная кубической решетки. Тогда длина пространственной диагонали $c = \sqrt{3} a_0$, что и следовало ожидать.

Соотношение c/a для реальных материалов с гексагональной структурой может отличаться от расчетного (3.4). Для гелия это отношение близко к идеальному, для магния оно равно 1,623, для цинка — 1,861.

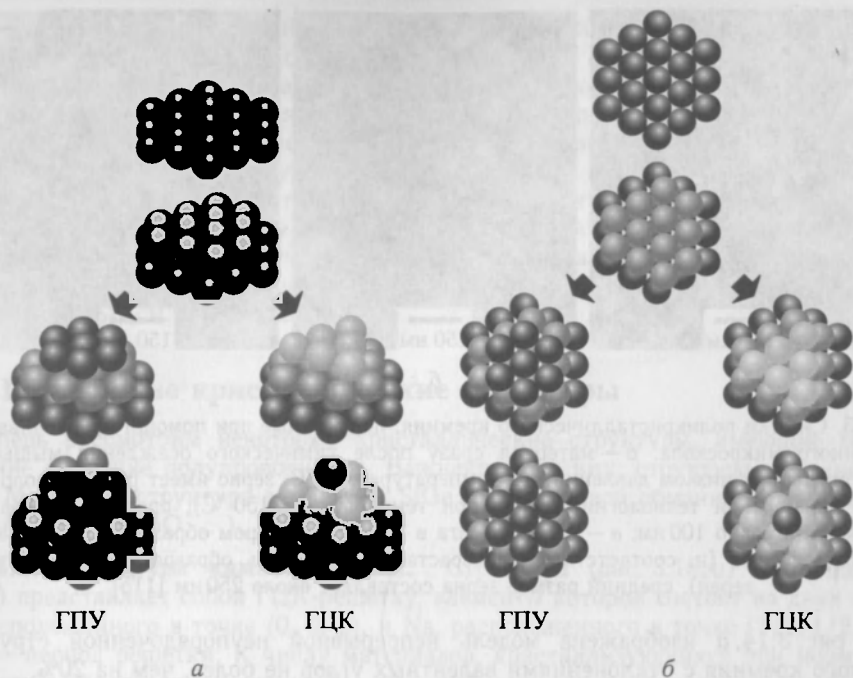


Рис. 3.12. Структуры ГПУ (а) и ГЦК-решеток (б). Для ГПУ упорядочивание вдоль c -оси — АВАВ АВ..., для ГЦК вдоль объемной диагонали — АВСАВСАВС...

У многих металлов можно наблюдать фазовые переходы между ГПУ- и ГЦК-решеткой при высоких температурах.

3.3.6. Поликристаллические полупроводники. Поликристаллические материалы состоят из монокристаллических зерен (кристаллитов), хаотично ориентированных друг относительно друга, разделенных между собой границами неоднородности (см. 4.4.3). Размеры зерен и статистическое распределение их ориентаций являются важными параметрами материала, которые изменяются при внешних воздействиях (например, при отжиге). Поликристаллические материалы активно применяются в микросхемах, в фоточувствительных элементах (поликремний, CuInSe_2), в тонкопленочных транзисторах, в контактах с проводимостью n -типа в МОП-технологии, как показано на рис. 3.13 (см. также рис. 20.26). Поликристаллический материал возникает в процессах отжига аморфных, как описано в разделе 23.6.1 (для кремния).

3.3.7. Аморфные полупроводники. Аморфные материалы характеризуются разупорядоченностью структуры на атомном уровне, отсутствием дальнего порядка в кристаллической решетке. Обозначение, например, аморфного кремния — « $a\text{-Si}$ ».

Локально квантовая механика налагает весьма жесткие ограничения на длину связей между ближайшими соседями. При этом, однако, ограничения на валентные углы более либеральны. Ковалентно связанные атомы упорядочиваются в открытые коррелированные сети с числом ближайших соседей три или четыре. Этот так называемый ближний порядок ответствен, например, за форму края полосы поглощения света или особенности высокотемпературной проводимости.

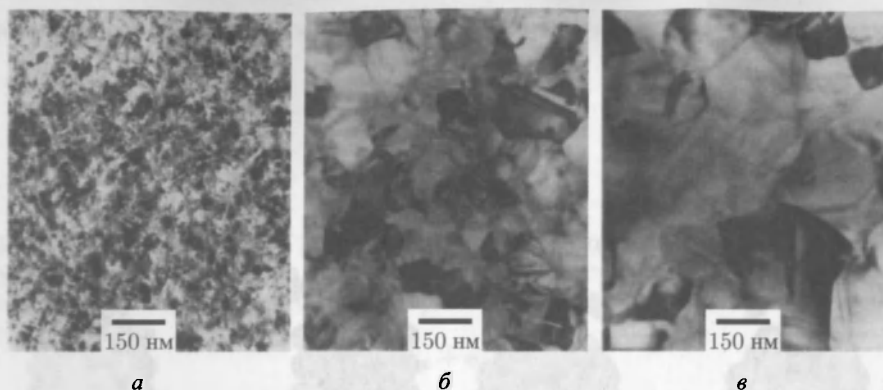


Рис. 3.13. Снимки поликристаллического кремния, полученные при помощи просвечивающего электронного микроскопа: *а* — материал сразу после химического осаждения мышьяка из газовой среды при низком давлении при температуре 620 °С, зерно имеет размер около 30 нм; *б* — при стандартной технологии (отжиг при температуре 1150 °С), средний размер зерен составляет примерно 100 нм; *в* — после отжига в HCl, при котором образуется большое число точечных дефектов (и, соответственно, возрастает вероятность образования более крупных зерен), средний размер зерна составляет около 250 нм [115]

На рис. 3.14, *а* изображена модель непрерывной неупорядоченной структуры аморфного кремния с отклонениями валентных углов не более, чем на 20%.

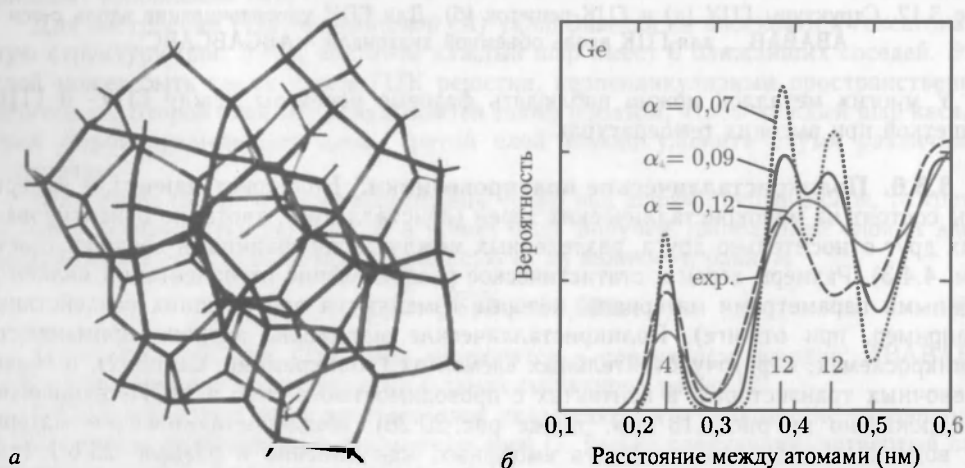


Рис. 3.14. *а* — модель сплошной стохастической среды для аморфного кремния с одной обрванной связью. Перепечатано с разрешения [116]. *б* — аналитическая функция радиального распределения межатомного расстояния для аморфного германия (сплошная линия) для трех различных значений параметра разупорядоченности α (3.6). Положения соседей первого, второго и третьего порядка указаны вертикальными черточками с числом мультипликативности (4, 12 и 12). Пунктирной линией обозначен экспериментальный результат [114]

Диаметр области, на которой сохраняется ближний порядок, выражается через параметр разупорядоченности α следующим образом [114]

$$d_{SR} = \frac{1}{2\alpha}, \quad (3.6)$$

где a — межатомное расстояние между ближайшими соседями. Для структуры типа алмаза это расстояние связано с постоянной решетки: $a = \sqrt{3} a_0 / 4$.

В большинстве случаев в аморфных полупроводниках присутствует значительное число свободных связей. Такая связь позволяет образовывать пары, однако если в одной области локализовано нечетное число связей, останется ненасыщенная свободная связь. Такие связи пассивируются атомами водорода. Кроме того, при пассивации аморфных полупроводников атомы водорода разрушают слишком длинные (a , значит, слабые) связи, насыщают и, в конечном счете, устраняют свободные связи.

Аморфные материалы могут быть рекристаллизованы в кристаллические (в основном в поликристаллические) материалы в процессе отжига, что очень важно для технологии α -Si (см. раздел 23.6.1).

3.4. Важнейшие кристаллические структуры

Теперь рассмотрим некоторые кристаллические структуры, имеющие большое значение в физике полупроводников. Важнейшие из них: структура каменной соли (PbS, MgO, ...), структура алмаза (C, SiGe ...), цинковой обманки (GaAs, InP, ...), вюртцита (GaN, ZnO, ...).

3.4.1. Структура каменной соли. Структура (рис. 3.15, а) каменной соли (NaCl) представляет собой ГЦК-решетку, элементы которой состоят из двух атомов: Cl, расположенного в точке $(0, 0, 0)$, и Na, расположенного в точке $(1/2, 1/2, 1/2)a$, где a — период решетки. К числу материалов, кристаллизующихся при нормальных условиях с образованием структуры каменной соли, относятся, например: KCl, KBr, PbS, PbSe, PbTe, AgBr, MgO, CdO, MnO. Такие материалы как AlN, GaN, InN претерпевают фазовый переход из структуры вюртцита в структуру каменной соли при высоких давлениях.

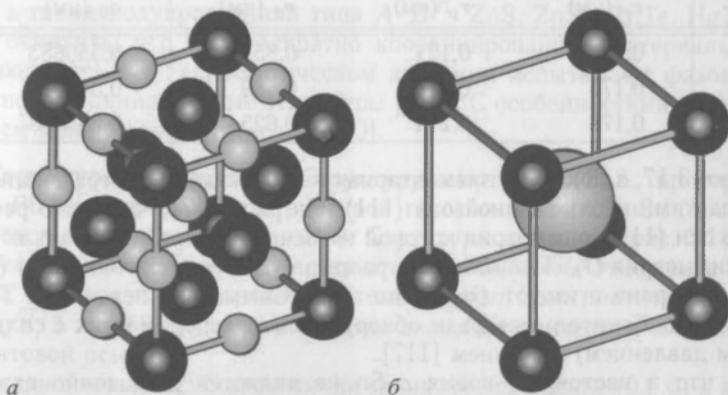


Рис. 3.15. а — структура каменной соли NaCl. б — структура цинковой обманки CsCl

3.4.2. Структура CsCl. Структура CsCl представляет собой простую кубическую решетку (рис. 3.15, б). Элемент кристаллической решетки, как и в структуре NaCl, состоит из двух различных атомов с координатами $(0, 0, 0)$ и $(1/2, 1/2, 1/2)a$. Структурой CsCl обладают TlBr, TlI, CuZn, AlNi.

3.4.3. Структура алмаза. Структура алмаза (C, пространственная группа $2.2.7$, $Fd\bar{3}m$) (рис. 3.16, а) имеет кубическую ГЦК-решетку. Базис элементарной ячейки включает два идентичных атома с координатами $(0, 0, 0)$ и $(1/4, 1/4, 1/4)a$. Каждый

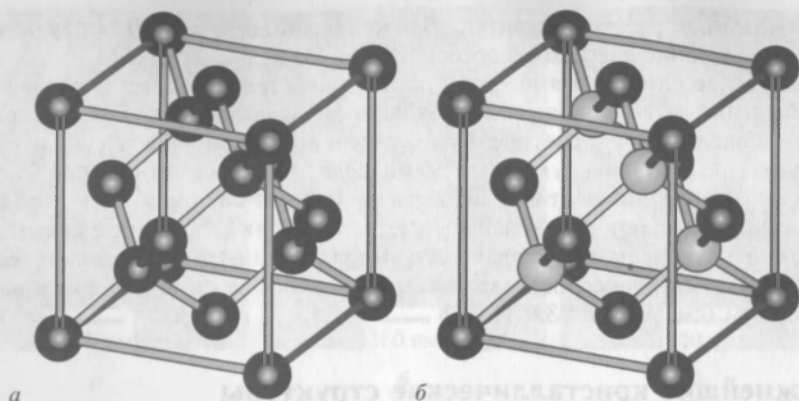


Рис. 3.16. *а* — структура алмаза и *б* — структура цинковой обманки (черные кружки — А-атомы, светлые кружки — В-атомы). Показаны тетрагональные связи

атом находится в тетраэдрическом окружении. Плотность упаковки составляет примерно 0,34. В структуру алмаза кристаллизуются С, Ge, Si и α -Sn. Структура алмаза (точечная группа O_h) имеет центр инверсии в точке между атомами базиса, т.е. в $(1/8, 1/8, 1/8)a$. Постоянная решетки a увеличивается с ростом атомного номера элемента в соответствии с ростом радиуса волновых функций (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Радиусы волновых функций актуальных для структур типа алмаза r_s , r_p (для связанных s^1p^3), и r_d ($s^1p^2d^1$), и постоянная решетки a_0

	r_s (нм)	r_p (нм)	r_d (нм)	a_0 (нм)
C	0,121	0,121	0,851	0,356683
Si	0,175	0,213	0,489	0,543095
Ge	0,176	0,214	0,625	0,564613

На рисунке 3.17, *а* показана элементарная ячейка с тремя тетрагонально симметричными областями вдоль главной оси $\langle 111 \rangle$. На рис. 3.17, *б* показано расположение атомов вдоль оси $\langle 111 \rangle$, симметрия которой не меньше, чем C_{3v} . В точках расположения атомов симметрия O_h . Позиции центра связи (BC) и гексагональная (H) являются центрами инверсии и имеют D_{3d} -симметрию. Симметрия незанятых Т-позиций — T_d -симметрия. Дополнительные фазы обнаружены в экспериментах с сильно сжатым (под высоким давлением) кремнием [117].

Заметим, что в настоящее время α -Sn не является достаточно важным материалом. Его алмазоподобная структура стабильна при $T < 13,2^\circ\text{C}$. Добавление Ge облегчает его фазовый переход в металлическое олово при повышенных температурах (например 60°C при 0,75 весового процента Ge). Свойства серого олова рассмотрены в [118].

3.4.4. Структура цинковой обманки. Структура цинковой обманки (сфалерит, ZnS, пространственная группа 216, $F43m$) (рис. 3.16, *б*) имеет ГЦК-решетку с алмазным базисом. Атом металла (А) располагается в $(0,0,0)$, а неметаллический атом (В) в $(1/4, 1/4, 1/4)a$. Следовательно, катионная и анионная подрешетки сдвинуты относительно друг друга на четверть объемной диагонали ГЦК-решетки. Атомы тетраэдра координированы, причем каждый атом Zn связан с четырьмя атомами

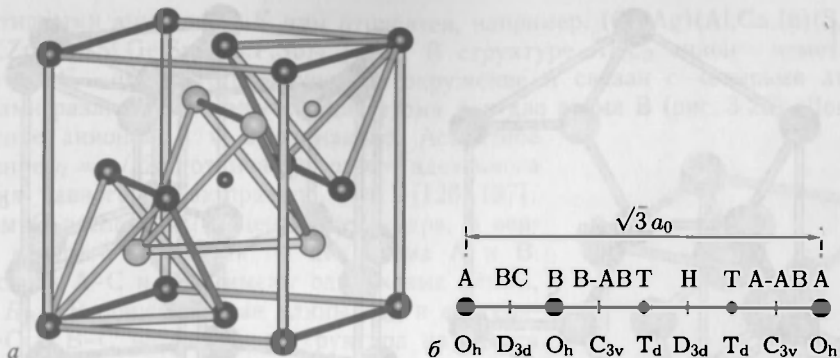


Рис. 3.17. *а* — примитивная ячейка структуры цинковой обманки с обозначенными областями тетрагональной симметрии. Маленькими белыми и черными кружками отмечены вакантные точки подрешетки атомов типа А и В, обозначенные на рисунке *б* буквой «Т». *б* — порядок расположения атомов вдоль оси $\langle 111 \rangle$ в структуре цинковой обманки. Закрашенными кружками обозначено расположение атомов А и В. Другие положения называются связывающими центрами («BC»), антисвязывающими («AB») относительно А- и В-атомов («А-АВ», «В-АВ»), гексагональным («Н») и тетраэдрическим («Т») положением. Точечные симметрии для различных положений указаны на нижней линии

серы и наоборот. Однако центр инверсии на главной диагонали отсутствует (точечная группа T_d). В структуре цинковой обманки порядок упаковки в двухатомных плоскостях вдоль главной диагонали есть $aAbBcCaAbBcC...$

В структуру цинковой обманки кристаллизуются много важных сложных полупроводниковых соединений, таких как: GaAs, InAs, AlAs, InP, GaP и их сплавы (см. раздел 3.7), а также полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$: ZnS, ZnSe, ZnTe, HgTe, CdTe.

Следует отметить, что четырехкратно координированные материалы (цинковая обманка и вюрцит) при гидростатическом давлении испытывают фазовый переход в шестикратно координированные структуры [119]. С особенностями поведения GaAs под давлением можно ознакомиться в [20].

3.4.5. Структура вюрцита. Структуру вюрцита (ZnS, пространственная группа 216, $P6_3mc$) называют и структурой гексагонального ZnSe (поскольку ZnS кристаллизуется в обеих модификациях). Структура вюрцита (рис. 3.18) представляет собой гексагональную решетку с двухатомным базисом. Отношение постоянных решетки c/a , как правило, отличается от идеального (для плотной упаковки) значения $\zeta_0 = \sqrt{8/3} \approx 1,633$, соответствующие значения приведены в табл. 3.4. Ось c является винтовой осью 6_3 .

В элементарной ячейке ZnS атом цинка занимает положение $(0,0,0)$ и атом серы — $(0,0, (0,0, \sqrt{3}/8) a)$, что отвечает сдвигу на $3/8c$ вдоль оси c . Числовой множитель здесь называется внутриячеечным параметром u . В идеальной структуре он равен $u_0 = 3/8 = 0,375$. В реальных кристаллах со структурой вюрцита он отличается от этого идеального значения, например для соединений элементов III группы с азотом $u > u_0$. В двухатомных плоскостях ZnS атомы упорядочены по типу $aAbBaAbB...$ в структуре вюрцита.

На рис. 3.19 показаны различия структуры ближайших соседей отдельных атомов в структурах цинковой обманки и вюрцита. Большое число практически важных широкозонных полупроводниковых материалов кристаллизуются в структуру вюрцита. Среди них — GaN, AlN, InN [122], ZnO [123], SiC [124], CdS и CdSe.

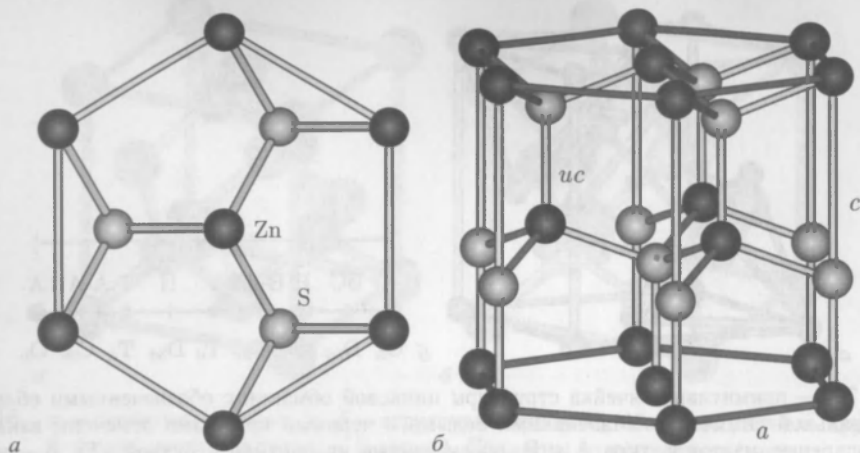


Рис. 3.18. *a* — Проекция сверху, вдоль оси *c*, и *б* — сбоку структуры вюрцита с тетрагональными связями. Верхняя (нижняя) поверхность называется Zn-плоскостью, (00.1) (О-плоскость, (00.1))

Таблица 3.4

Соотношения c/a для различных полупроводников, имеющих структуру вюрцита. Приведены значения $\xi = (c/a - \zeta_0)/\zeta_0$. Данные из [121]

материал	$\xi(\%)$	материал	$\xi(\%)$	материал	$\xi(\%)$	материал	$\xi(\%)$
AlN	-2,02	CdS	-0,61	CuBr	0,43	BeO	-0,61
GaN	-0,49	CdSe	-0,18	CuCl	0,55	ZnO	-1,9
InN	-1,35	CdTe	0,25	CuI	0,74	6H-SiC	0,49
ZnS	0,25	MgS	-0,80	AgI	0,12	BN	0,74
ZnSe	0,06	MgSe	-0,67	ZnTe	0,74	MgTe	-0,67

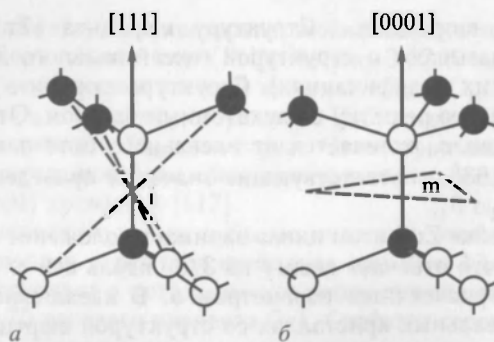


Рис. 3.19. Сравнение структуры сфалерита (*a*) и вюрцита (*б*). Символом *i* обозначен центр симметрии, символом *m* — плоскость симметрии

3.4.6. Структура халькоперита. Структура халькоперита (медного колчедана) (ABC_2 , $CuFeS_2$, пространственная группа 122 , $142d$) свойственна полупроводникам, образованным элементами I–III–VI₂ групп (халькопириты с халькопиритными анионами) и с элементами II–IV–V₂ групп (халькопириты

с пниктидными анионами). К ним относятся, например, $(\text{Cu}, \text{Ag})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_2$ и $(\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd})(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})(\text{As}, \text{P}, \text{Sb})_2$ [125]. В структуре ABC_2 анион — неметаллический атом С — имеет тетраэдрическое окружение и связан с четырьмя атомами-катионами различных элементов: два атома А и два атома В (рис. 3.20). Локальное окружение анионов А и В одинаково. Аспектное отношение $\eta = c/(2a)$ отличается от его идеального значения, равного 1. Как правило, $\eta < 1$ [126, 127].

Атом С расположен в центре тетраэдра, в вершинах которого находятся по два атома А и В. Когда связи А–С и В–С имеют одинаковые длины, $R_{\text{AC}} = R_{\text{BC}}$. В общем случае длины d_{AC} и d_{BC} связей А–С и В–С не равны, а структура находится в деформированном состоянии, атом С смещен вдоль $[100]$ и $[010]$ таким образом, что он становится ближе к паре атомов А-типа и дальше от атомов В-типа (если $d_{\text{AC}} < d_{\text{BC}}$) и наоборот. Такое смещение характеризуется параметром

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{\text{AC}}^2 - R_{\text{BC}}^2}{a^2} \quad (3.7)$$

Его значения для ряда халькоперитов, отличающиеся от идеальной величины $u_0 = 1/4$ (для цинковой обманки), приведены в табл. 3.5. В структуре халькопирита длины связей А–С и В–С связаны соотношениями

$$R_{\text{AC}} = \left[u^2 + \frac{1 + \eta^2}{16} \right]^{1/2} \cdot a, \quad (3.8a)$$

$$R_{\text{BC}} = \left[\left(u - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1 + \eta^2}{16} \right]^{1/2} \cdot a \quad (3.8б)$$

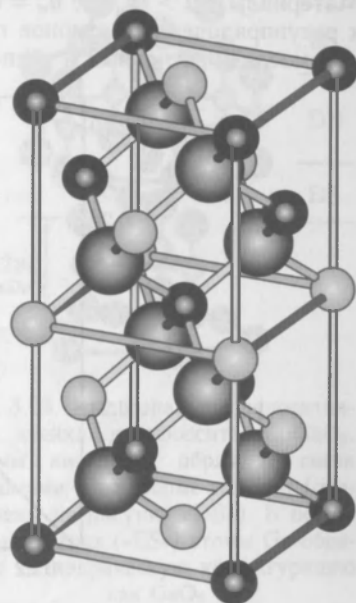


Рис. 3.20. Структура медного колчедана (халькопирита). Черными и светлыми кружками обозначены атомы металлов, большой серый кружок обозначает неметаллический анион

Таблица 3.5

Параметры неидеальности решетки η и u (из 3.9) различных материалов со структурой халькопирита. Также указан экспериментально определенный тип стабильности разупорядоченного состояния: символами «+» и «–» обозначены способность или неспособность материала претерпевать переходы из неупорядоченного в упорядоченное состояние соответственно [127]

	η	u	D–O		η	u	D–O
CuGaSe ₂	0,983	0,264	+	ZnSiAs ₂	0,97	0,271	–
CuInSe ₂	1,004	0,237	+	ZnGeAs ₂	0,983	0,264	+
AgGaSe ₂	0,897	0,287	–	CdSiAs ₂	0,92	0,294	–
AgInSe ₂	0,96	0,261	+	CdGeAs ₂	0,943	0,287	–
CuGaS ₂	0,98	0,264		ZnSiP ₂	0,967	0,272	–
CuInS ₂	1,008	0,236	+	ZnGeP ₂	0,98	0,264	+
AgGaS ₂	0,895	0,288	–	CdSiP ₂	0,92	0,296	–
AgInS ₂	0,955	0,262		CdGeP ₂	0,939	0,288	–

которые в результате минимизации микродеформаций (в первом порядке) [128] переходят в

$$u \cong \frac{1}{4} \cdot \frac{3}{8} \frac{d_{AC}^2 - d_{BC}^2}{d_{AC}^2 + d_{BC}^2}. \quad (3.9)$$

Материалы с $u > u_c$, где $u_c = 0,265$ критическое смещение, стабильны по отношению к разупорядочению катионов при $u < 1/2 - u_c = 0,235$ [127]. На рис. 3.21 показана взаимосвязь расчетных и экспериментальных значений u .

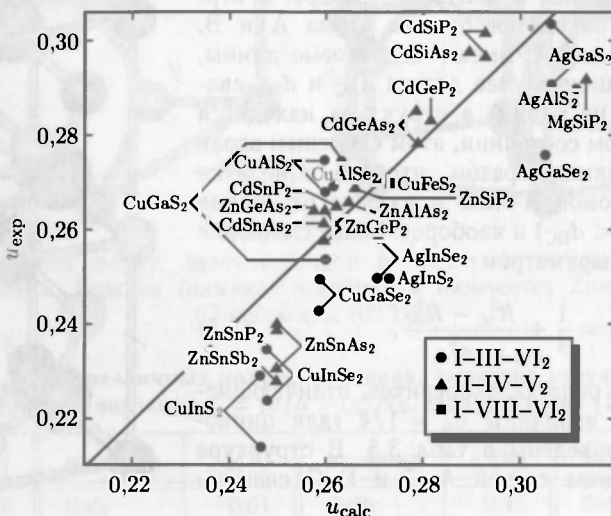


Рис. 3.21. Значения экспериментальных u_{exp} параметров смещения по отношению к u_{calc} , рассчитанных по формуле (3.9). Штриховая линия отвечает равенству $u_{\text{exp}} = u_{\text{calc}}$ [128]

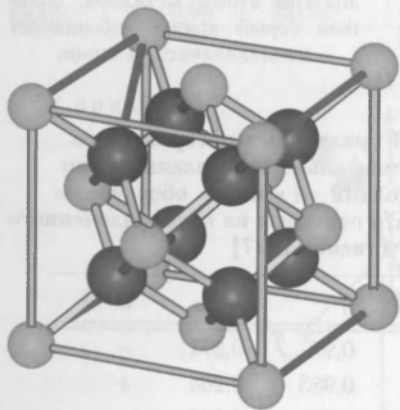


Рис. 3.22. Кристаллическая структура флюорита. Анионам отвечают светлые сферы, а катионам — темные

подзатворный диэлектрик с высокой диэлектрической проницаемостью в конструкциях МДП транзисторов (см. раздел 23.5.5).

3.4.7. Структура флюорита. Название отвечает природному минералу (CaF_2 , пространственная группа 225, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Эта структура бинарного ионного соединения возникает, когда валентность катиона в два раза больше валентности аниона, как например у кубического ZnO_2 (циркония) или HfO_2 . Решетка ГЦК с трехатомной элементарной ячейкой. Катион, например, Zr^{4+} расположен в точке $(0, 0, 0)$, а анионы в $(1/4, 1/4, 1/4)a$ (как в структуре цинковой обманки) и в $(3/4, 3/4, 3/4)a$ (рис. 3.22). Анионы расположены в узлах простой кубической решетки с постоянной $a/2$. Цирконий может кристаллизироваться в различных фазах [129]. Наиболее часто в моноклинной, тетрагональной и кубической. Кубическая фаза может быть внешне стабилизирована иттрием [130, 131]. (YSZ — иттрием стабилизированный цирконий). Оксид гафния замечателен тем, что граница раздела HfO_2/Si стабильна и это позволяет использовать его как

3.4.8. Структура деляфосситов. Тригональная структура деляфоссита (CuFeO_2) встречается у материалов с химической формулой вида I–III– O_2 . Симметрии структуры соответствует точечная группа 166, $R\bar{3}m$ (рис. 3.23). В табл. 3.6 приведены геометрические параметры решеток некоторых деляфосситов. Материалы (Cu, Ag) ($\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) O_2 представляют собой прозрачные проводящие оксиды (ТСО). Материалы, в которых в качестве элемента I группы присутствуют Pt или Pd, проявляя металлические свойства из-за d^9 электронной конфигурации в отличие от d^{10} у Cu и Ag.

3.4.9. Структура перовскита. Структура перовскита (титанат кальция, CaTiO_3 , пространственная группа 62, $R\bar{3}m$) характерна для сегнетоэлектрических полупроводников (см. 14.3). Структура представляет собой куб, в вершинах которого расположены двухзарядные ($2+$) ионы Ca (Ba, Sr), в центрах граней — ионы O ($2-$) и ион Ti ($4+$) — в центре куба (рис. 3.24). Кристаллическая решетка имеет простую кубическую структуру с базисом из четырех ионов: Ca в $(0, 0, 0)$, O в $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$ и в $(0, 1/2, 1/2)$, Ti в $(1/2, 1/2, 1/2)$. Сегнетоэлектрическая поляризация обычно возникает

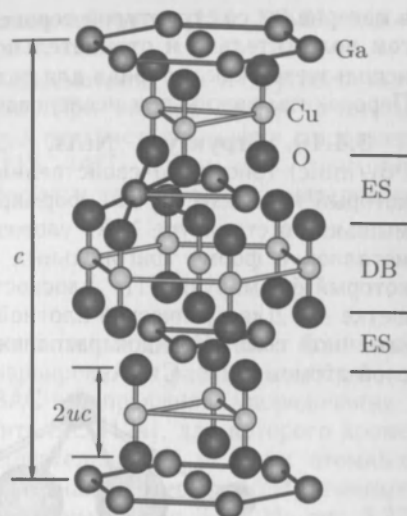


Рис. 3.23. Гексагональная примитивная ячейка деляфоссита CuGaO_2 . Атомы кислорода образуют связи с атомами Cu в форме гантели (обозначены на рисунке «DB»). В граничных слоях («ES») атомы Ga образуют октаэдрическую конфигурацию как GaO_6

Таблица 3.6

Параметры a , c и u решетки материалов, обладающих структурой деляфоссита. Теоретически полученные значения обозначены символом «*» [132]

	a (нм)	c (нм)	u (нм)
CuAlO_2	0,2858	1,6958	0,1099
CuGaO_2	0,2980	0,7100	0,1073*
CuInO_2	0,3292	0,7388	0,1056*

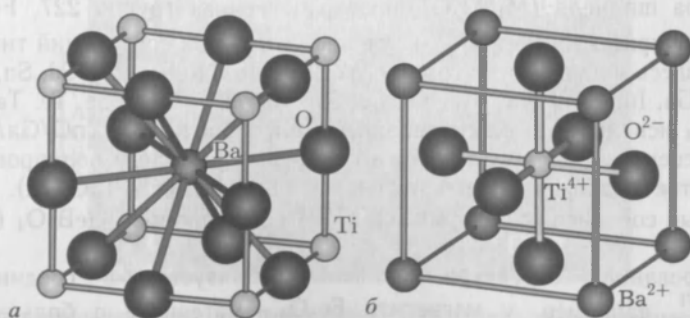


Рис. 3.24. Структура перовскита на примере BaTiO_3 . a — ячейка с 12-кратным (кубооктаэдрически) конфигурированным ионом Ba в центре, b — ячейка с октаэдрически конфигурированным ионом Ti в центре

в материалах со структурой перовскита в результате смещения связанных друг с другом положительно и отрицательно заряженных ионов. LaAlO_3 (алюминат лантана) используется как материал для подложек (пространственная группа $226 \text{ Fm}\bar{3}\text{c}$ [133]). Перовскиты важны при исследовании высокотемпературной сверхпроводимости.

3.4.10. Структура NiAs. Структура NiAs (пространственная группа $194, \text{P6}_3/\text{mmc}$) (рис. 3.25) свойственна магнитным полупроводникам, таким как MnAs, который используется для формирования контактов Шоттки Ni/GaAs [134]. Атомы мышьяка в структуре NiAs уложены в ГПУ и образуют связи с соседними атомами металлов в форме тригональных призм с шестью ближайшими атомами металла, который формируют ГПУ плоскости и заполняют все октаэдрические пустоты в решетке As. Для кубической плотной упаковки, т.е. ГЦК, это соответствует кристаллам каменной соли. Порядок расположения слоев в структуре: ABACABAC..., где A — слой атомов Ni, B, C — As.

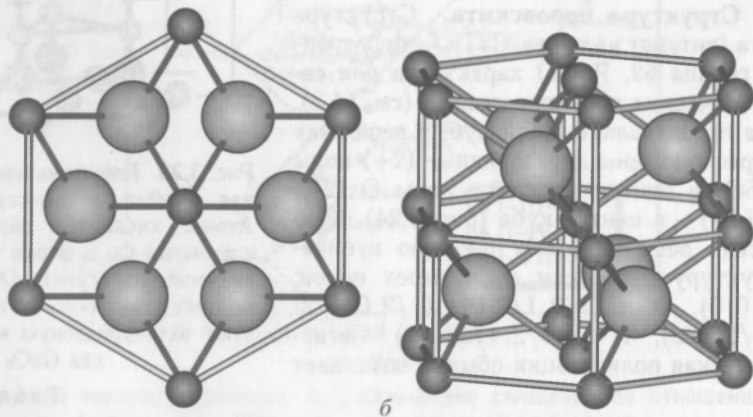


Рис. 3.25. Структура NiAs. Темно-серые — атомы металла, светло-серые — атомы халькогенида

3.4.11. Прочие структуры. В полупроводниковой технологии широко используются и материалы с отличной от вышеприведенных кристаллической структурой. Среди них:

- структура корунда (Al_2O_3 , пространственная группа $167, \text{R}\bar{3}\text{c}$, сапфировые подложки используемые в эпитаксии), а также мультифазный материал оксид галлия Ga_2O_3 [135].
- структура шпинеля (MgAl_2O_4 , пространственная группа $227, \text{Fd}\bar{3}\text{m}$). В эту структуру кристаллизуется большое число тройных соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$. Роль A здесь могут играть: Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, компоненты B — Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ni и C — O, S, Se, Te. Так, например, ZnGa_2O_4 используется как граничный слой в эпитаксии ZnO/GaAs [136], как люминисцентный материал [137] и как ферромагнитный полупроводник [138]. В качестве подложек используется также ScAlMgO_4 (SCAM). Существуют и тройные соединения с формулой $\text{A}^{\text{VI}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, например GeB_2O_4 (где B = Mg, Fe, Co, Ni).
- инвертированная структура шпинели реализуется в соединениях типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, например, у магнетита Fe_3O_4 — материала с большой спиновой поляризацией или у MgFe_3O_4 . В эту структуру кристаллизуются и соединения типа $\text{A}^{\text{VI}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, такие как SnB_2O_4 (B = Mg, Mn, Fe, Co, Zn) и TiB_2O_4 (B = Mg, Mn, Fe, Co, Zn,) или VB_2O_4 (B = Mg, Co, Zn).

- структура кварца (SiO_2) α -кварц (пространственная группа 154, $P3_221$) и β -кварц (пространственная группа 180, $P6_222$).

Ограниченный объем книги не позволяет нам рассмотреть эти и другие оставшиеся кристаллические структуры более детально. При необходимости читатель может найти соответствующий материал в учебниках по кристаллографии, например в [139, 140], и по пространственным группам [113, 142]. Кроме того, хорошим источником информации о кристаллических структурах могут послужить материалы с интернет сайта [143].

3.5. Политипизм

В политипных материалах порядок расположения атомных слоев может отличаться от свойственных структурам ГЦК или ГПУ и варьироваться различным образом, как, например, последовательность слоев АСВСАВАС в направлении упорядочения.

Примером политипного материала может служить SiC [124], для которого кроме ГЦК и ГПУ известно еще 45 различных последовательностей укладки атомных слоев. Наибольшая примитивная ячейка этого материала содержит 594 атомных слоя. Некоторые не столь большие политипы изображены на рис. 3.26. На рис. 3.27

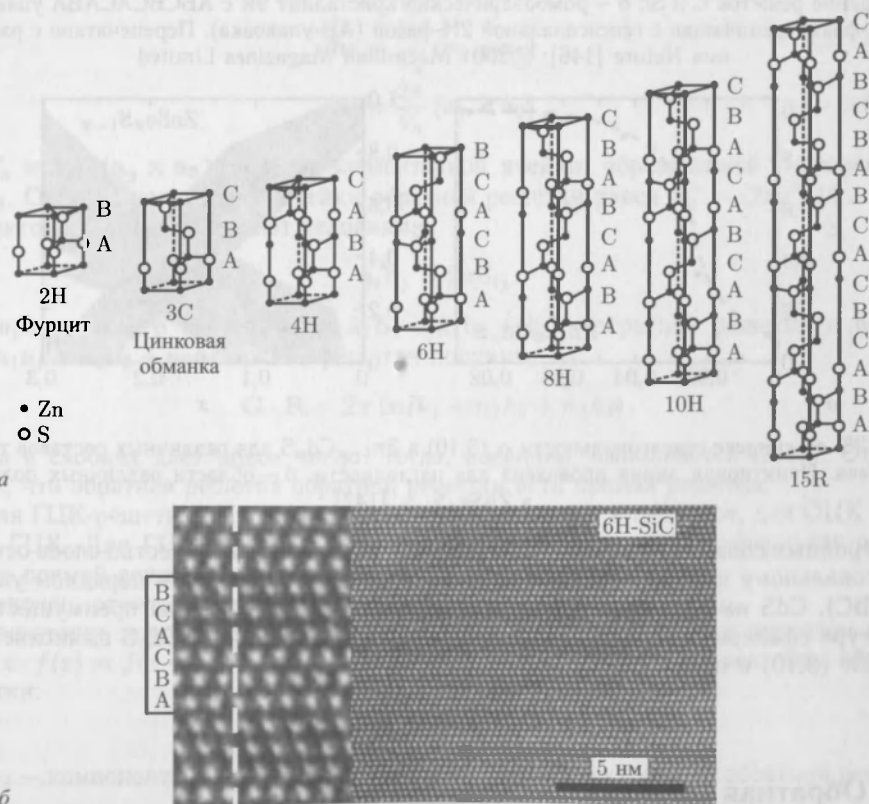


Рис. 3.26. *a* — политипы решеток цинковой обманки и вюрцита, обнаруженные в SiC. Буквами А, В и С обозначены различные варианты расположения двухатомных слоев (см. рис. 3.12). *б* — ТЕМ-микрография с высоким разрешением 6H-SiC, в левой, более увеличенной области, видны элементарные ячейки и последовательность слоев упаковки [145]

показаны кубические кристаллиты алмаза в кремнии, а также метастабильные гексагональные и орторомбические фазы.

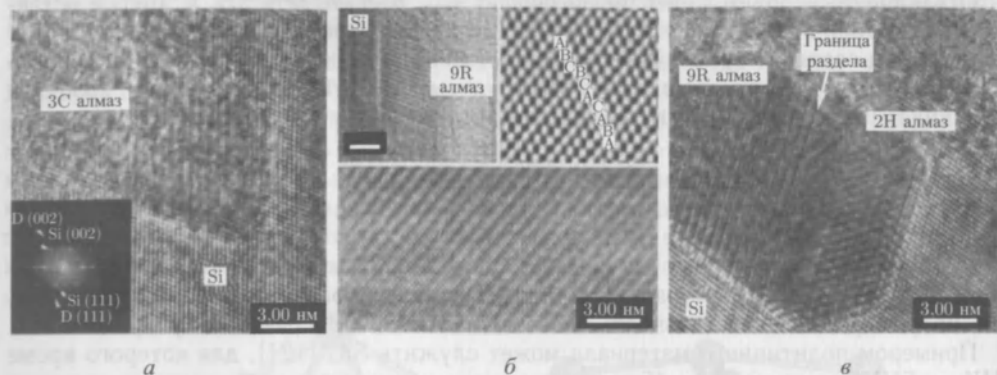


Рис. 3.27. Политипы, обнаруживаемые в кристаллитах алмаза (метастабильные фазы в кремнии). *а* — кубический тип (3C), показана дифрактограмма упорядочивания ABC, на врезке сращивание решеток C и Si; *б* — ромбоэдрический кристаллит 9R с ABCBCACABA упаковкой; *в* — 9R-фаза, граничащая с гексагональной 2H-фазой (AB-упаковка). Перепечатано с разрешения Nature [146], ©2001 Macmillan Magazines Limited

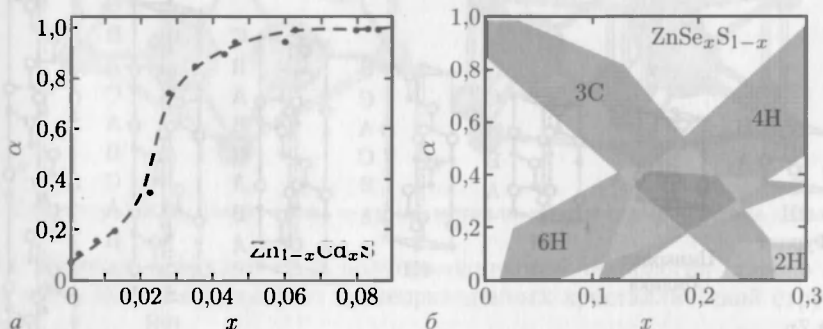


Рис. 3.28. *а* — индекс гексагональности α (3.10) в $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ для различных составов тройного сплава. Пунктирная линия проведена для наглядности. *б* — области различных политипов в $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ [147]

В тройных сплавах (см. 3.7) $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ определенное количество слоев отвечает гексагональному порядку укладки n_h (AB) и слоев с кубическим порядком укладки n_c (ABC). CdS имеет структуру вюрцита, а для ZnS характерна преимущественно структура сфалерита. Степень гексагональности α для $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ вычисляется по формуле (3.10) и представлена на рис. 3.28.

$$\alpha = \frac{n_h}{n_h + n_c}. \quad (3.10)$$

3.6. Обратная решетка

Обратная решетка играет важнейшую роль при анализе и описании периодических структур, к ней приходится обращаться при исследовании дифракции рентгеновских лучей в кристалле [144], дифракции поверхностных электронов, при изучении фононов и зонной структуры. Обратная решетка получается путем

квазипреобразования Фурье кристаллографической решетки. В противоположность обратной решетке кристаллографическую решетку называют также прямой решеткой.

3.6.1. Векторы обратной решетки. Пусть \mathcal{R} — множество радиус-векторов, задающих точки прямой решетки. Множество \mathcal{G} всех точек обратной решетки будет определяться соотношением ¹⁾:

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1 \quad (3.11)$$

для всех $\mathbf{R} \in \mathcal{R}$, $\mathbf{G} \in \mathcal{G}$. Отсюда следует, что для всех векторов \mathbf{r} должно выполняться равенство:

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})) = \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (3.12)$$

Для каждой решетки Бравэ можно построить соответствующую ей обратную решетку, которая также является решеткой Бравэ. Если векторы \mathbf{G}_1 и \mathbf{G}_2 удовлетворяют условию (3.11), то ему также удовлетворяет сумма этих векторов. Пусть \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 — набор основных векторов прямой решетки, тогда обратная решетка порождается следующими основными векторами:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_a} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad (3.13a)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_a} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1), \quad (3.13b)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_a} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2), \quad (3.13v)$$

где $V_a = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ — объем элементарной ячейки, образованной векторами \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . Объем элементарной ячейки обратной решетки равен $V_a^* = (2\pi)^3/V_a$.

Векторы \mathbf{b}_i удовлетворяют условиям:

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (3.14)$$

Для произвольного вектора $\mathbf{G} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3$ обратной решетки и вектора $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ прямой решетки получим

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi (n_1 k_1 + n_2 k_2 + n_3 k_3). \quad (3.15)$$

Сумма в скобках дает целое число. Тогда, очевидно, выполняется (3.11). Отметим также, что обратная решетка обратной решетки есть прямая решетка.

Для ГЦК-решетки обратной является ОЦК-решетка, и наоборот, для ОЦК обратная — ГЦК. Для ГПУ обратной решеткой является также ГПУ, повернутая относительно прямой решетки на 30° .

Наконец, отметим две важные теоремы.

Достаточно хорошо себя ведущая функция $f(\mathbf{r})$, периодичная с периодом решетки, т. е. $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, может быть разложена в ряд Фурье по векторам обратной решетки:

$$f(\mathbf{r}) = \sum \mathbf{a}_\mathbf{G} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (3.16)$$

где $\mathbf{a}_\mathbf{G}$ — компоненты Фурье-разложения вектора \mathbf{f} по векторам \mathbf{G} обратной решетки:

$$\mathbf{a}_\mathbf{G} = \int_V f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

¹⁾ Операцию скалярного произведения $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ будем обозначать \mathbf{ab} .

Если функция $f(\mathbf{r})$ имеет период решетки, то интеграл (3.17) равен нулю для всех векторов, не принадлежащих обратной решетке:

$$\int_V f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \begin{cases} a_G, \\ 0, & \mathbf{G} \notin \mathcal{G}. \end{cases} \quad (3.17)$$

3.6.2. Индексы Миллера. Плоскостью решетки называется множество всех точек решетки, заданное двумя линейно независимыми векторами решетки \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 . Точки решетки, принадлежащие плоскости решетки, образуют двумерную решетку Бравэ. Семейство плоскостей решетки, смещенных друг относительно друга на вектор нормали $\mathbf{n} = (\mathbf{R}_1 \times \mathbf{R}_2)/|\mathbf{R}_1 \times \mathbf{R}_2|$, образуют полную кристаллическую решетку. Плоскость решетки перпендикулярна вектору обратной решетки $\mathbf{G}_n = 2\pi\mathbf{n}/d$, где d — расстояние между плоскостями.

Соответствие между семействами плоскостей и векторами обратной решетки позволяет удобно описывать ориентации плоскостей решетки при помощи вектора обратной решетки, перпендикулярного плоскости. Имеющие наименьшую длину координаты такого вектора (три целых числа) определяют ориентацию плоскостей решетки и называются индексами Миллера.

Плоскость, описываемая уравнением $\mathbf{G}_n \mathbf{r} = A$ для заданного значения A , пересекает оси \mathbf{a}_i в точках $x_1\mathbf{a}_1, x_2\mathbf{a}_2, x_3\mathbf{a}_3$. Тогда $\mathbf{G}_n x_i \mathbf{a}_i = A$ для всех i . Из (3.15) получим $\mathbf{G}_n \mathbf{a}_1 = 2\pi h$, $\mathbf{G}_n \mathbf{a}_2 = 2\pi k$, $\mathbf{G}_n \mathbf{a}_3 = 2\pi l$, h, k, l — целые числа, представляют собой индексы Миллера (рис. 3.29) обратно пропорциональных координатам точек осей, пересекаемых плоскостью.

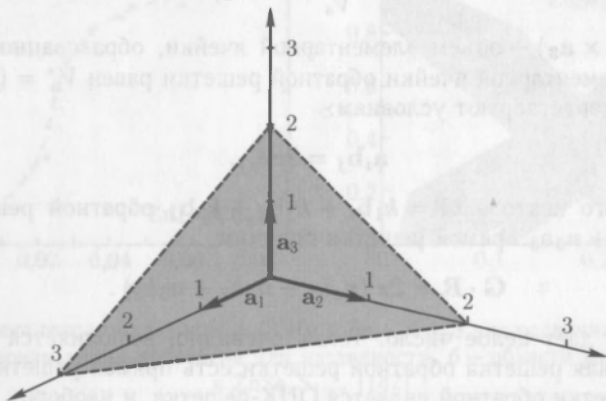


Рис. 3.29. Плоскость, отсекающая на осях отрезки длиной 3, 2, 2. Обратные значения этих чисел — $1/3, 1/2, 1/2$. Набор из трех наименьших целых чисел, между которыми сохраняется это соотношение, образует индексы Миллера (233)

Плоскости обозначаются в круглых скобках — (hkl) . Направление, перпендикулярное плоскости, обозначается $[hkl]$. Семейство эквивалентных плоскостей решетки обозначается символом $\{hkl\}$, семейство эквивалентных направлений — символом $\langle hkl \rangle$. Например, для простой кубической решетки плоскости (100), (010), (001), (-100) , $(0-10)$, $(00-1)$ эквивалентны и обозначаются $\{100\}$, (-100) также записывается как $(\bar{1}00)$.

В кубической решетке плоскости $\{001\}$ образуют поверхности элементарных ячеек, плоскости $\{110\}$ перпендикулярны диагоналям граней, плоскости $\{111\}$ перпендикулярны диагоналям куба (рис. 3.30). В решетке сфалерита $\{111\}$ — двухатомные плоскости, состоящие из атомов либо Zn, либо S. При этом могут быть два случая,

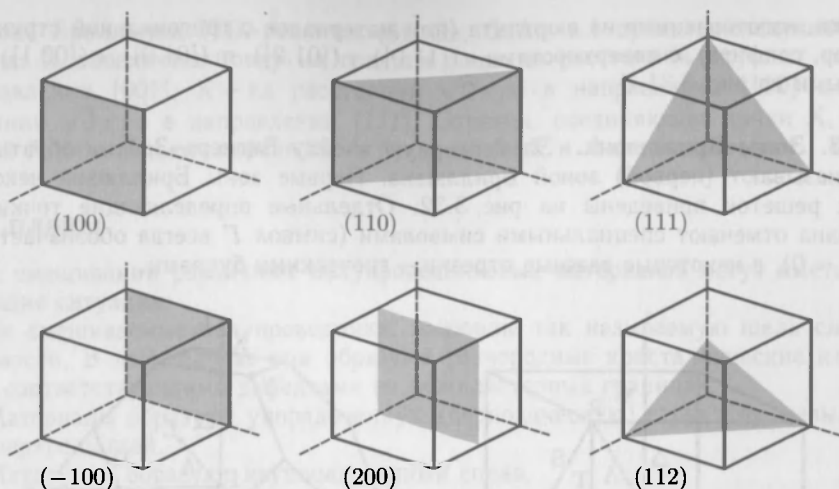


Рис. 3.30. Индексы Миллера основных плоскостей простой кубической, ГЦК- и ОЦК-решеток

отличающиеся тем, какой атом сверху: металла (А) или неметалла (В). Будем считать для определенности, что плоскость (111) есть плоскость (111)А и сверху находятся атомы металла (рис. 3.16, б). При изменении знака одного из индексов Миллера тип плоскости меняется с А на В и наоборот, например, (111)А, (111)В, ($\bar{1}$ 1 1)В.

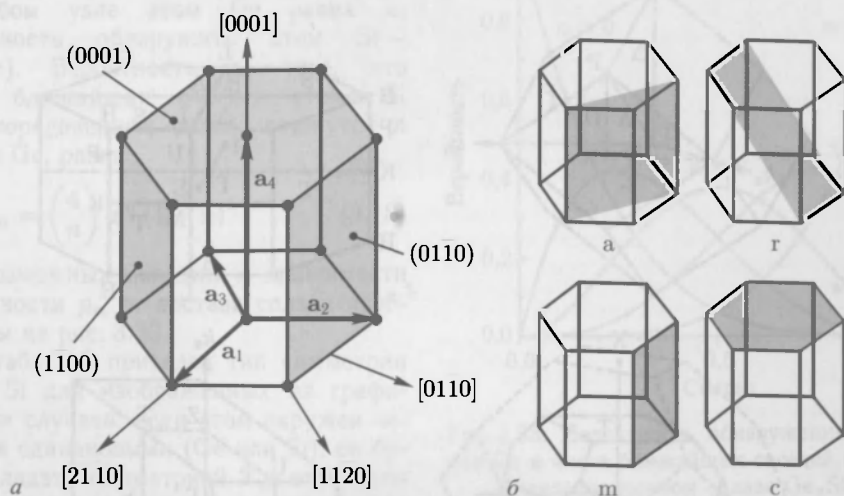


Рис. 3.31. а — индексы Миллера для структуры вюрцита (или ГПУ). б — ориентация а-, г-, m- и с-плоскостей в структуре вюрцита

Для кристаллической решетки вюрцита принято использование четырех индексов Миллера $[hkil]$ (рис. 3.31). Внутри плоскости (0001) три индекса hkl связаны с тремя векторами a_1 , a_2 , a_3 , (рис. 3.31, а), расположенными под углами 120° друг к другу. Конечно, все четыре индекса не являются независимыми: избыточный индекс $l = -(h + k)$ в записи индексов может быть заменен точкой. Таким образом, ось $[0001]$ может быть обозначена как $[00.1]$. На практике обычно используются

подложки, изготовленные из вюртцита (или материалов с тригональной структурой, например, сапфира), с поверхностями a ([11.0]), $г$ ([01.2]), m ([01.0]), c ([00.1]), изображенными на рис. 3.31, б.

3.6.3. Зоны Бриллюэна. Элементарную ячейку Вигнера–Зейтца обратной решетки называют (первой) зоной Бриллюэна. Первые зоны Бриллюэна некоторых важных решеток приведены на рис. 3.32. Отдельные определяющие точки зоны Бриллюэна отмечают специальными символами (символ Γ всегда обозначает центр зоны, $k = 0$), а некоторые важные отрезки — греческими буквами.

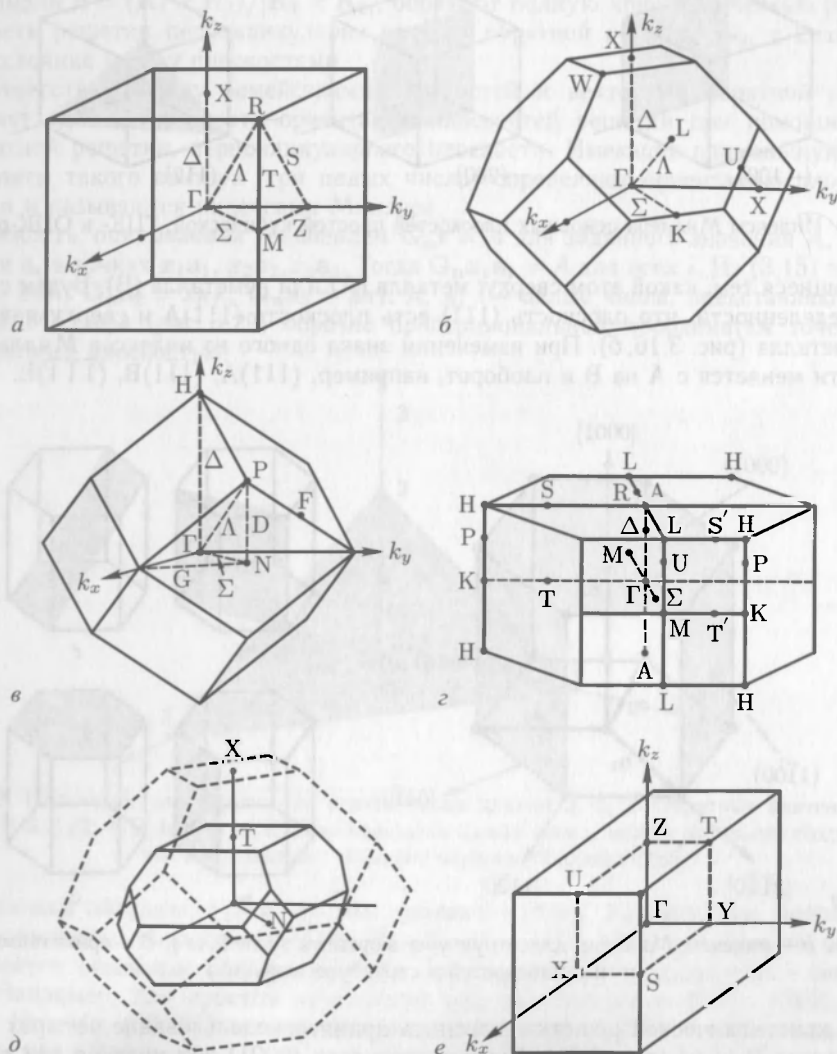


Рис. 3.32. Зоны Бриллюэна и специальные k точки для простой кубической решетки (а), ГЦК (б), ОЦК (в), ГПУ (г) решеток. д — зона Бриллюэна для структуры халькопирита вместе с зоной Бриллюэна ГЦК, обозначенной пунктирными линиями. е — зона Бриллюэна орторомбической решетки (один сектор зоны обозначен пунктирными линиями)

В зоне Бриллюэна ГЦК-решетки (Si, Ge, GaAs, ...) приняты следующие обозначения: X обозначает точку на границе зоны на расстоянии $2\pi/a$ от точки Γ в направлении [001], K — на расстоянии $\sqrt{2}\pi/a$ в направлении [110] и L — на расстоянии $\sqrt{3}\pi/a$ в направлении [111]. Отрезки, соединяющие точки X, K и L с точкой Γ , обозначаются греческими буквами Δ , Σ и Λ соответственно.

3.7. Сплавы

При смешивании различных полупроводниковых материалов могут иметь место следующие ситуации:

- Не смешиваемые полупроводники, имеющие так называемую щель смешиваемости. В этом случае они образуют разнородные кристаллические кластеры с соответствующими дефектами на межкластерных границах.
- Материалы образуют упорядоченную (периодическую) структуру, называемую сверхрешеткой.
- Материалы образуют неупорядоченный сплав.

3.7.1. Неупорядоченные сплавы. Сплав, в котором вероятность обнаружить атом определенного вида в некотором узле решетки определяется относительной концентрацией таких атомов (т.е. стехиометрией), называется неупорядоченным сплавом. Отклонения от случайного расположения атомов, составляющих сплав, называются кластеризацией.

Для неупорядоченного сплава $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ вероятность обнаружить в любом узле атом Ge равна x , вероятность обнаружить атом Si — $(1-x)$. Вероятность p_n того, что среди ближайших соседей атома Si в неупорядоченном сплаве окажутся n атомов Ge, равна

$$p_n = \binom{4}{n} x^n (1-x)^{4-n}. \quad (3.18)$$

Для возможных значений n зависимости вероятности p_n от состава сплава изображены на рис. 3.33.

В табл. 3.7 приведен тип симметрии атома Si для изображенных на графике пяти случаев: если атом окружен четырьмя одинаковыми (Ge или Si), он будет обладать симметрией T_d ; если один из атомов-соседей отличается от остальных, то симметрия понижается до C_{3v} , и, наконец, случаю, когда среди ближайших соседей по два атома Ge и Si, отвечает симметрия C_{2v} .

Сплавы, состоящие из трех типов атомов, называются трехкомпонентными. В полупроводниковых сплавах, таких как $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, смешение атомов Al и Ga может происходить только в металлической (ГЦК) подрешетке. Каждый атом As связан с четырьмя металлическими атомами. Вероятность того, что среди ближайших соседей As окажется n атомов Al, также дается формулой (3.18), а локальная симметрия атома As — табл. 3.7. В таких сплавах, как $\text{AlAs}_x\text{P}_{1-x}$, смешивание атомов происходит в неметаллической (анионной) подрешетке.

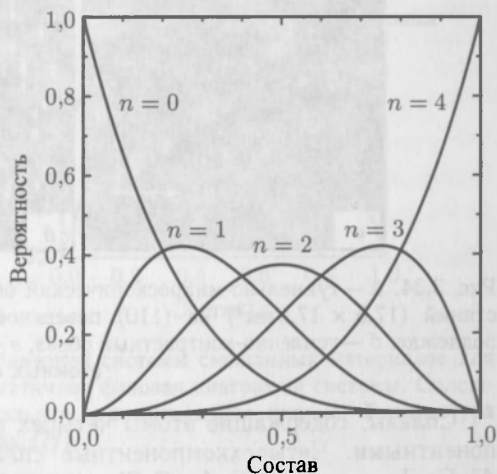


Рис. 3.33. Вероятность обнаружения n атомов Ge в числе ближайших соседей атома Si в неупорядоченном сплаве $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$

Таблица 3.7

Вероятность p (3.18) и тип симметрии атома типа А, окруженного n атомами типа В в тетраэдрально конфигурированном разупорядоченном сплаве A_xB_{1-x}

n	p_n	симметрия
0	x^4	T_d
1	$4x^3(1-x)$	C_{3v}
2	$6x^2(1-x)^2$	C_{2v}
3	$4x(1-x)^3$	C_{3v}
4	$(1-x)^4$	T_d

Если два вещества, составляющих сплав, имеют различные кристаллические решетки, сплав может подвергаться структурным переходам, зависящим от концентрации составляющих его компонентов, и имеет соответствующую зону перехода. Например, сплав ZnO (структура вюртцита) и MgO (структура каменной соли) $Mg_xZn_{1-x}O$ имеет структуру вюртцита при $x < 0,5$ и структуру каменной соли при $x > 0,6$ [150].

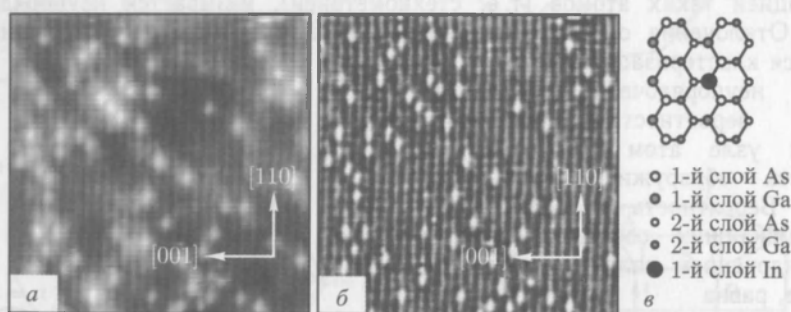


Рис. 3.34. *a* — туннельно-микроскопический образ распределения незанятых электронных состояний ($17,5 \times 17,5 \text{ нм}^2$) на (110) поверхности МВЕ-выращенного $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$ на GaAs подложке, *б* — усиленно-контрастный образ, *в* — схема расположения атомов в первом и втором атомных слоях [148]

Сплавы, содержащие атомы четырех различных типов, называются четырехкомпонентными. Четырехкомпонентные сплавы со структурой сфалерита, такие как $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}$ и $\text{GaAs}_x\text{P}_y\text{Sb}_{1-x-y}$, образуются смешиванием трех типов атомов в одной подрешетке. Такие сплавы, как $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$, образуются смешиванием двух видов атомов в каждой из двух подрешеток.

Случайное расположение различных атомов сплава в (под)решетке представляет собой искажение идеальной решетки и обуславливает дополнительное рассеяние (электронов, фононов). При формировании кластера вероятность атома иметь ближайшего соседа того же типа в соответствующей субрешетке очень важна. Для сплава типа $A_xB_{1-x}C$ вероятность p_D обнаружить атом А, окруженный атомами только типа В, дается формулой (3.19а). Вероятность обнаружить кластер из двух атомов А, окруженных атомами В, описывает выражение (3.19б):

$$p_S = (1-x)^{12}, \quad (3.19a)$$

$$p_D = 12x(1-x)^{18}. \quad (3.19b)$$

Эти соотношения выполняются для ГПУ- и ГЦК-решеток. Соотношения для оценки вероятности формирования кластеров больших размеров для ГПУ и ГЦК различны.

3.7.2. Фазовая диаграмма. Смесь A_xB_{1-x} двух материалов А и В может образовывать однофазные сплавы, двухфазные системы с фазовым разделением или метастабильные системы. Свободная молярная энтальпия такой смеси равна приблизительно:

$$\Delta G = \Omega x(1-x) + kT[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (3.20)$$

Первый член правой части выражения (3.20) есть энтальпия смешивания, где Ω — параметр взаимодействия, который также может зависеть от x . Второй член — идеальная конфигурационная энтропия, отвечающая случайному распределению атомов. Отвечающие (3.20) зависимости для различных значений kT/Ω представлены на рис. 3.35, а. На диаграмме фазового равновесия (рис. 3.35, б) однофазной системе соответствует область над бинодальной кривой. На бинодальной кривой $T_b(x)$ диаграммы рис. 3.35, б А- и В-обогащенные неупорядоченные фазы имеют одинаковый химический потенциал, т.е. $\partial G/\partial x = 0$. Температура T_b при Ω , не зависящем от x , вычисляется по формуле (3.21а). Критической точке отвечает максимальная температура T_{mg} и концентрация x_{mg} в зоне смешиваемости. При Ω , не зависящем от x , эти значения равны $T_{mg} = \Omega/2$ и $x_{mg} = 1/2$.

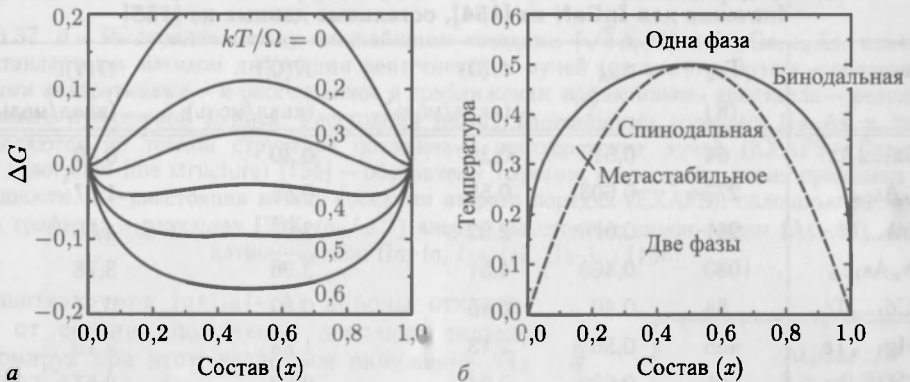


Рис. 3.35. а — свободная энтальпия ΔG (3.20) бинарной системы смешанных материалов для различных значений отношения kT/Ω . б — схематичная фазовая диаграмма системы. Сплошной и пунктирной линиями обозначены бинодальная и спиновальная кривые. Температура в единицах Ω/k

В области, расположенной под спиновальной кривой, система не смешиваема и в ней немедленно происходит разделение фаз (спиновальный распад). На спиновальной кривой при T_{sp} выполняется условие $\partial^2 G/\partial x^2 = 0$. T_{sp} при Ω , не зависящем от x , вычисляется по формуле (3.21, б). В области между бинодальной и спиновальной кривыми система находится в метастабильном состоянии, то есть система устойчива только к малым флуктуациям концентрации и температуры.

$$kT_b(x) = \Omega \frac{2x-1}{\ln(x) - \ln(1-x)}, \quad (3.21a)$$

$$kT_{sp}(x) = 2\Omega x(1-x). \quad (3.21b)$$

На рис. 3.36 изображены рассчитанные фазовые диаграммы для систем GaAs-AlAs и GaAs-GaP [153]. Стрелками отмечены критические точки. В табл. 3.8 приведены параметры для некоторых трехкомпонентных сплавов. Например, система

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ становится полностью смешиваемой при температуре более 700 К, а в системе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ растворимость In при температуре 1100 К достигает только 6% [154].

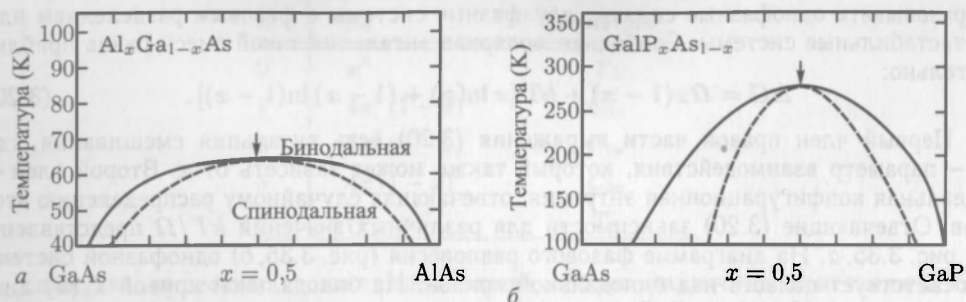


Рис. 3.36. Рассчитанные фазовые диаграммы для $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (a) и $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ (б) [153]

Таблица 3.8

Расчетные значения параметра $\Omega(x)$ (при $T = 800$ К, 1 ккал/моль = $43,39$ МэВ), значения температуры T_{mg} и концентрации x_{mg} для различных тройных сплавов. Значения для InGaN из [154], остальные данные из [153]

сплав	T_{mg} (К)	x_{mg}	$\Omega(0)$ (ккал/моль)	$\Omega(0,)$ (ккал/моль)	$\Omega(1)$ (ккал/моль)
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	64	0,51	0,30	0,30	0,30
$\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$	277	0,603	0,53	0,86	1,07
$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	961	0,676	2,92	3,07	4,60
$\text{GaSb}_x\text{As}_{1-x}$	1080	0,405	4,51	3,96	3,78
$\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$	84	0,40	0,45	0,80	0,31
$\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$	455	0,56	2,13	1,88	2,15
$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{As}$	605	0,623	2,24	2,29	2,87
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	1505	0,50	6,32	5,98	5,63

3.7.3. Приближение эффективного кристалла. Приближение эффективного кристалла (ПЭК) получается в результате замены неупорядоченного сплава $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$ упорядоченным двухкомпонентным соединением AD, где D представляет собой «псевдоатом», свойства которого (масса, заряд) соответствуют усредненным свойствам атомов B и C. Такое усреднение проводится с учетом весов компонентов материала, например, масса $M_D = xM_B + (1-x)M_C$. Аналогично, константа взаимодействия атомов A и D будет определяться усреднением констант взаимодействия A-B и A-C.

3.7.4. Постоянная решетки. В приближении эффективного кристалла полагают, что длина связи введенного эффективного атома линейно зависит от состава. Правило Вегарда (3.22), согласно которому постоянная решетки трех компонентного сплава линейно зависит от постоянных решетки двухкомпонентных сплавов AC и BC, в большинстве случаев действительно выполняется:

$$a_0(\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}) = a_0(\text{BC}) + x[a_0(\text{AC}) - a_0(\text{BC})]. \quad (3.22)$$

В реальных материалах длины связей АВ и ВС могут довольно слабо изменяться (рис. 3.37, а), в результате чего атомы отклоняются от средних положений и кристаллическая решетка оказывается деформированной на наноскопическом уровне.

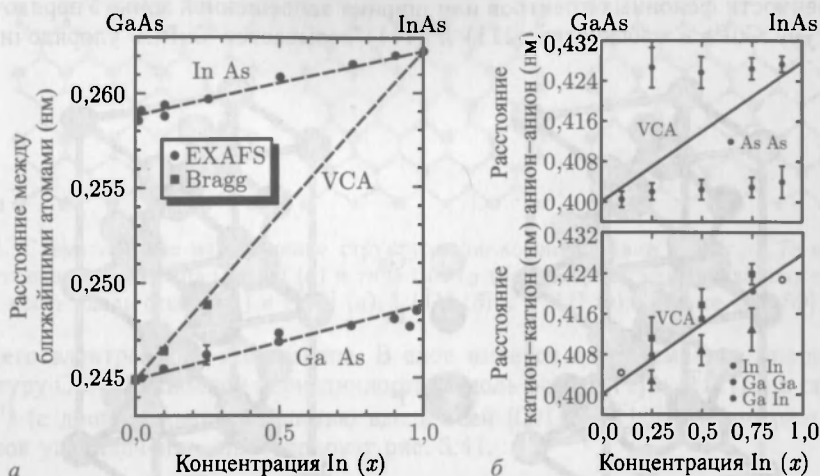


Рис. 3.37. а — Расстояние между ближайшими соседями ($\sqrt{3} a_0/4$) в $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, измеренное стандартным методом дифракции рентгеновских лучей (отражение Брэгга — обозначены черными квадратами) — и рассчитанное в приближении эффективного кристалла — результат изображен пунктирной линией. Расстояния между ближайшими соседями Ga-As и In-As определяются по тонкой структуре поглощения рентгеновских лучей (EXAFS — Extended X-ray absorption fine structure) [155] — обозначены точками, пунктирная линия проведена для наглядности. б — расстояния между соседями второго порядка (EXAFS), сплошные линии на обоих графиках — результат ПЭК ($a_0/\sqrt{2}$) сверху: расстояние анион-анион (As-As), внизу: катион-катион (In-In, Ga-Ga, Ga-In) [156]

В решетках типа $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ анионы отклоняются от средних положений довольно сильно, деформируя при этом катионное окружение. На рис. 3.37, б представлены результаты исследования бимодальных фаз системы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, наблюдались структуры As-Ga-As и As-In-As. Расстояния между катионами (вторыми соседями) довольно точно совпадают с результатами, полученными в приближении виртуального кристалла.

В то время как среднее значение параметра решетки зависит от состава линейно, внутренний параметр ячейки u (для структуры вюрцита см. 3.4.5) изменяется нелинейно, как показано на рис. 3.38. Следовательно, физические свойства, зависящие от u , такие как спонтанная поляризация, будут проявлять нелинейность.

3.7.5. Самоупорядочивание. Некоторые сплавы способны образовывать сверхрешетки [160]. Динамика роста на поверхности материала может приводить к формированию специфически упорядоченных адатомов, приводящих

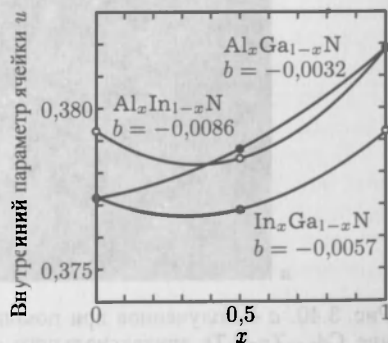
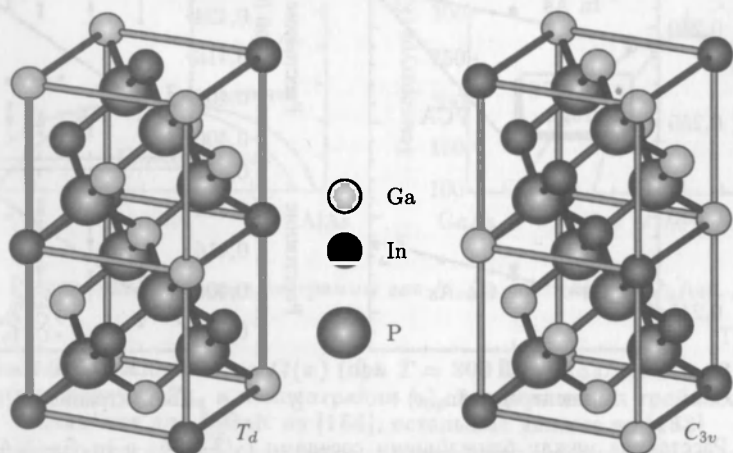


Рис. 3.38. Теоретические значения (при $T = 0\text{ K}$) внутреннего параметра ячейки u как функция состава нитридов сплавов элементов III группы с азотом. Квадратичные зависимости проведены через точки $x = 0, 0.5, 1.0$ (указан параметр прогиба b). Данные из [158]

к упорядочению. Например, в $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ атомы In и Ga могут упорядочиваться в плоскости (111), образуя структуру типа CuPt (рис. 3.39), вместо того, чтобы хаотически размещаться. Последнее сильно влияет на такие фундаментальные свойства как особенности фоновых спектров или ширина запрещенной зоны. Упорядочивание в структуру CuPt в плоскостях (111) и (111) называется CuPtA упорядочиванием,



Разупорядоченный или
«хаотический» сплав

CuPt — упорядоченный сплав

Рис. 3.39. CuPt-упорядоченный тройной сплав $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$, при котором симметрия решетки редуцируется с T_d до C_{3v}

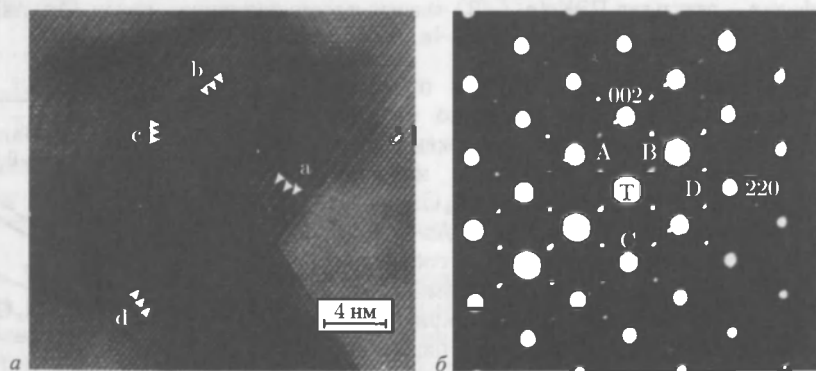


Рис. 3.40. *а* — полученное при помощи просвечивающего электронного микроскопа изображение $\text{Cd}_{0.68}\text{Zn}_{0.32}\text{Te}$ эпитаксиального слоя на GaAs вдоль оси [110], демонстрирующее упорядоченные домены с двойной периодичностью вдоль плоскостей {111} и {001}. Символами «*а*» и «*б*» отмечены два различных варианта {111}. Область «*с*» обладает двойной периодичностью вдоль [001]. *б* — дифракционная картина выбранной области вдоль [110]. Крупные точки соответствуют сфалериту, мелкие точки, соответствующие CuPt-упорядочению, обозначены А и В, а соответствующие CuAu-I, обозначены С и D. Последние точки самые маленькие из-за малой объемной доли соответствующих доменов. Перепечатано с разрешения [159]

а в плоскостях (111) и (111) — CuPtB упорядочиванием. На рис. 3.40 показано изображение эпитаксиального слоя $\text{Cd}_{0.68}\text{Zn}_{0.32}\text{Te}$, полученное при помощи просве-

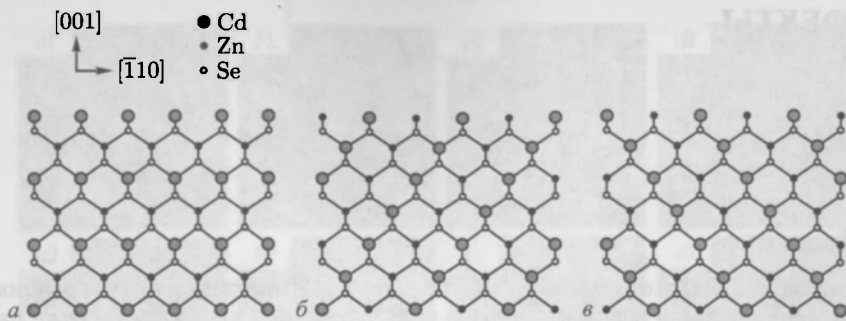


Рис. 3.41. Схематическое изображение структуры цинковой обманки $Cd_xZn_{1-x}Te$ вдоль оси $[110]$ с упорядочением типа $CuAu-I$ (a) и типа $CuPt_B$ ($б$, $в$). Здесь имеется двойная периодичность вдоль осей $[001]$ и $[110]$ (a), $[111]$ ($б$) и $\bar{[111]}$ ($в$). Данные из [159]

чивающего электронного микроскопа. В слое имеется одновременное упорядочение в структуру $CuPt$ (с двойной периодичностью вдоль осей $[111]$ и $\bar{[111]}$) и в структуру $CuAu-I$ ¹⁾ (с двойной периодичностью вдоль осей $[001]$ и $[110]$). Геометрию различных типов упорядочения иллюстрирует рис. 3.41.

¹⁾ Структура $CuAu-I$ обладает тетрагональной симметрией. Существует также ромбическая структура $CuAu-II$.

4 ДЕФЕКТЫ

4.1. Введение

В идеальной решетке каждый атом занимает строго определенную позицию в соответствующих узлах. Отличия от идеальности называют дефектами. Ниже рассматриваются наиболее часто встречающиеся из них. Электрическая активность дефектов будет обсуждаться в разделах 7.5 и 7.7. Для возникновения (образования) дефекта необходима определенная свободная энтальпия G_D^f . Поэтому в термодинамическом равновесии плотность дефектов пропорциональна $\exp(-G_D^f/kT)$ (см. раздел 4.2.2.).

Точечными дефектами (см. раздел 4.2) называют отличия от идеальной структуры только в единственном узле решетки. Энергия образования линейных дефектов (раздел 4.3) либо плоскостных (см. раздел 4.4) пропорциональна $N^{1/3}$ либо $N^{2/3}$, соответственно, где N — число всех атомов кристалла. Поэтому не следует ожидать термодинамически равновесной плотности таких макродефектов. Соответствующие процессы релаксации настолько медленны, что макродефекты оказываются метастабильными и могут рассматриваться как квазивмороженные.

Помимо упомянутых макро-, метастабильными можно считать и некоторые типы точечных дефектов. При отжигах кристаллов концентрация дефектов приближается к термодинамически равновесным значениям.

4.2. Точечные дефекты

4.2.1. Типы точечных дефектов. Простейшим точечным дефектом является вакансия, т. е. пропуск атома на предназначенной ему позиции. Если атом находится на позиции, не соответствующей кристаллической структуре, то формируется междоузельный дефект (или дефект Френкеля). В зависимости от положения в междоузлиях различают несколько типов междоузельных дефектов. Если междоузельный атом имеет точно такую же химическую природу, как и у всех основных атомов кристалла, такой дефект иногда называют «самовнедренным».

В присутствии примесей позиция атома решетки может быть занята атомом с другим порядковым номером Z . Примесные атомы могут занимать и междоузельные позиции. Случай, когда число валентных электронов у оригинального и примесного атомов одинаковое, является случаем с изовалентной примесью и практически соответствует конфигурации решетки. Если валентности отличаются, то примесь добавляет отрицательный или положительный заряд к связям решетки, который компенсируется дополнительным локальным постоянным зарядом в ядре. Этот механизм будет детально обсужден при рассмотрении имплантации примесей (гл. 7). Если в связи АВ атом А расположен на месте В, то дефект называется дефектом противостояния АВ.

На рис. 4.1 показаны STM образы вакансии Ga, примесного атома Si, замещающего Ga либо As, и комплекс Si_{Ga} — вакансия (110) на поверхности GaAs легированного Si [160, 161]. С помощью STM можно наблюдать и дефекты противостояния [162, 163].

Точечный дефект обычно изменяет положение окружающих атомов решетки. Пример вакансии в кремнии показан на рис. 4.2, а. Пропуск атома ведет к искажению

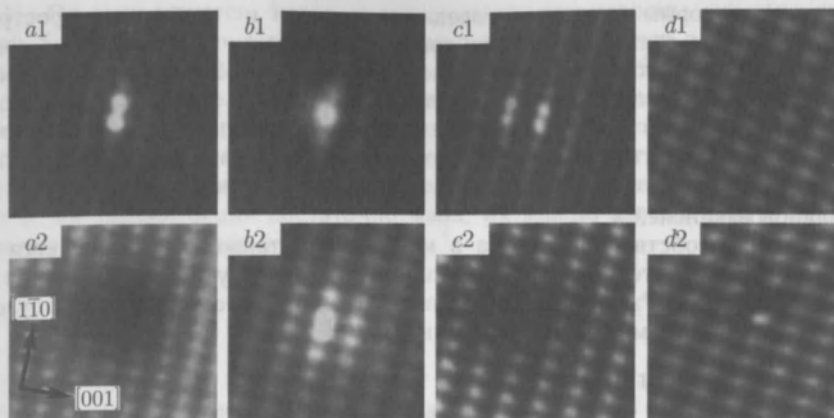


Рис. 4.1. Туннельные изображения занятых (верхние кадры) и пустых (нижние кадры) электронных состояний типичных дефектов поверхности (110) GaAs, легированного кремнием. (a1, a2) — вакансии Ga, (b1, b2) — донор Si_{Ga} , (c1, c2) — акцептор Si_{As} , (d1, d2) — комплекс $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{V}_{\text{Ga}}$ [160]

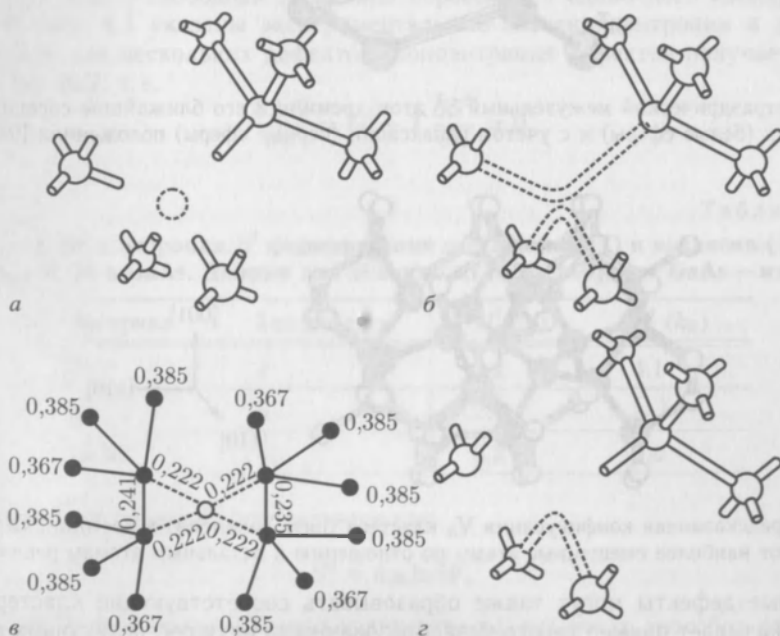


Рис. 4.2. а — схема кристаллической решетки Si (типа алмаза) с вакансией, т. е. пропуском атома Si без релаксации. б — Si с нейтральной вакансией (V^0), искажением решетки и образованием двух новых связей. в — схематическая диаграмма, показывающая смещение соседей вокруг дефекта с нейтральной Si вакансией, рассчитанная неэмпирическим («из первых принципов») методом. Рядом с другими атомами показаны расстояния от места вакансии в нм. Также указаны длины двух новых связей. Длина связи в объеме Si — 0,2352 нм, расстояние до соседей второго уровня — 0,3840 нм [165]. г — элемент решетки Si с положительно заряженной вакансией (V^+). Части (а, б, г) перепечатаны с разрешения [166]

решетки с некоторым сдвигом соседних атомов в свободное пространство (рис. 4.2, б). Длины связей вокруг нейтральной вакансии к ближайшим соседним атомам Si и соседям второго уровня показаны на рис. 4.2, в. Искажение решетки зависит от состояния заряда точечного дефекта (эффект Яна–Теллера), это более подробно обсуждается в 7.7. На рис. 4.2, г показан случай положительно заряженной вакансии V^+ с отсутствием одного электрона. Одна из двух связей ослаблена из-за потерянного электрона. Поэтому искажение решетки отличается от случая с нейтральной вакансией V^0 .

Расположение собственного атома в междоузлии также сопровождается релаксацией решетки, как это показано на рис. 4.3 для междоузельного кремния в тетраэдральной позиции. Различные зарядовые состояния собственных междоузельных атомов в кремнии и германии рассмотрены в [164].

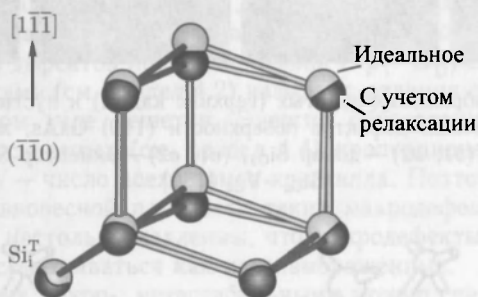


Рис. 4.3. Тетраэдрический междоузельный Si_i^T атом кремния и его ближайшие соседи в идеальных (белые сферы) и с учетом релаксации (черные сферы) положениях [98]

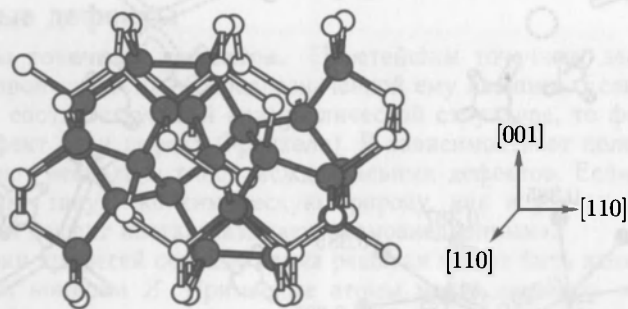


Рис. 4.4. Предсказанная конфигурация V_5 кластера (пять вакансий) в кремнии. Серые сферы показывают наиболее смещенные атомы по отношению к остальным атомам решетки [167]

Точечные дефекты могут также образовывать соответствующие кластеры. Рисунок 4.4 показывает пример такого мезообразования из пяти соседствующих вакансий, так называемый V_5 кластер. Большое число кластеризованных вакансий образует полость. Примесные кластеры рассмотрены в разделе 4.2.5.

4.2.2. Термодинамика. При температуре T свободная энтальпия G кристалла (система закрыта для обмена частицами) является минимальной.

$$G = H - TS. \quad (4.1)$$

Здесь H — энтальпия системы, S — ее энтропия. Энтальпия $H = E + pV$ — это термодинамический потенциал для системы, в которой внешний параметр — только

объем V . Он используется, когда независимыми параметрами системы являются энтропия S и давление p . Свободная энтальпия используется в том случае, когда независимыми параметрами являются T и p . $G_0(H_0)$ — свободная энергия (энтальпия) совершенного кристалла. H^i — энтальпия образования изолированного дефекта. Это может быть, например, энтальпия вакансии, образованной уходом атома с места вакансии к периферии, или энтальпия междоузлия, созданного внесением атома с периферии к месту междоузлия. При условии, что дефекты не взаимодействуют между собой, т. е. их концентрация достаточно мала, их можно рассматривать независимо и энтальпия представляется как

$$H = H_0 + nH^i, \quad (4.2)$$

где n — число дефектов.

Увеличение энтропии из-за увеличения беспорядка подразделяется на энтропию конфигурационного беспорядка по возможным позициям, обозначаемую как S^d , и энтропию образования S^i за счет локализованных колебаний решетки. Полное изменение ΔG свободной энергии

$$\Delta G = G - G_0 = n(H^i - TS^i) - TS^d = nG^i - TS^d, \quad (4.3)$$

где $G^i = H^i - TS^i$ — свободная энтальпия образования одиночного изолированного дефекта. В табл. 4.1 указаны экспериментальные значения энтропии и энтальпии формирования для нескольких дефектов. Концентрация дефектов получается путем минимизации ΔG , т. е.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = G^i - T \frac{\partial S^d}{\partial n} = 0. \quad (4.4)$$

Таблица 4.1

Энтальпия H^i и энтропия S^i формирования междоузлия (I) и вакансии (V) в Si и вакансии Ga в GaAs. Данные для Si взяты из [168, 169], для GaAs — из [170]

Материал	Тип дефекта	H^i (eV)	S^i (k_B)
Si	I	3,2	4,1
Si	V	2,8	~ 1
GaAs	V_{Ga}	3,2	9,6

Энтропия беспорядка S^d определяется как

$$S^d = k_B \ln W, \quad (4.5)$$

где W — характерное число. Обычно количество различаемых способов распределения n дефектов по N узлам решетки

$$W = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (4.6)$$

По формуле Стирлинга $\ln x! \approx x(\ln x - 1)$ для больших x получаем

$$\frac{\partial S^d}{\partial n} = k_B \left[\frac{N}{n} \ln \left(\frac{N}{N-n} \right) + \ln \left(\frac{N-n}{n} \right) \right]. \quad (4.7)$$

Если $n \ll N$ и $\partial N / \partial n = 0$, правая сторона выражения (4.7) сокращается до $k_B \ln(N/n)$. Условие (4.4) переходит в $G^i + k_B T \ln(N/n)$, или

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{G^i}{k_B T}\right). \quad (4.8)$$

В случае с несколькими различными дефектами i при вырождении \bar{Z}_i , например, спиновой степени свободы или нескольких эквивалентных конфигураций, (4.8) можно обобщить

$$\frac{n_i}{Z_i \cdot N} = \exp\left(-\frac{G_i^i}{k_B \cdot T}\right). \quad (4.9)$$

Согласно [171] равновесная концентрация междоузлий C_I^{eq} в кремнии определяемая формулой

$$C_I^{\text{eq}} = (1,0 \cdot 10^{27} \text{ см}^{-3}) \exp\left(-\frac{3,8 \text{ эВ}}{kT}\right) \quad (4.10)$$

при 1200 °C составляет 10^{14} см^{-3} . Исследованные в [172] температурные зависимости концентрации вакансий для $T \approx 1200$ °C составляют примерно $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$. С учетом обратимого характера реакции

$$0 \rightleftharpoons I + V. \quad (4.11)$$

Закон действующих масс дает связь между концентрациями вакансий и собственных атомов в междоузлиях

$$C_I C_V = C_I^{\text{eq}} C_V^{\text{eq}}. \quad (4.12)$$

4.2.3. Диффузия. Диффузия точечных дефектов очень важна для технологии полупроводников, в особенности для кремния. Как правило, профили легирующих примесей должны обладать достаточной стабильностью как в отношении последующих стадий технологического процесса, так и течении времени эксплуатации соответствующих микросхем. Поэтому аннигиляция точечных дефектов является критическим процессом после имплантационного отжига. Взаимодиффузия междоузельных атомов и вакансии к одной и той же ячейке кристалла является необходимым предварительным условием рекомбинации дефектов (так называемому объемному процессу по схеме $I + V \rightarrow 0$). Заметим, что обратный процесс $0 \rightarrow I + V$ называют процессом генерации пар Френкеля¹⁾. Самодиффузия в кремнии изучается с использованием радиоактивно маркированных изотопов [171]. Более широко с проблемами диффузии точечных дефектов, включая легирующие атомы, в кремнии можно познакомиться с помощью обзоров [173,174]. Обычно при этом можно использовать закон Фика о пропорциональности потока J градиенту концентрации и записать для междоузельных атомов

$$J_I = -D_I \nabla C_I, \quad (4.13)$$

где D_I — коэффициент диффузии Si по междоузлиям. Для D_I в работе [171] получено выражение

$$D_I = 0,2 \exp\left(-\frac{1,2 \text{ эВ}}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}, \quad (4.14)$$

а для нейтральных вакансий в [175]

$$D_V = 0,0012 \exp\left(-\frac{0,45 \text{ эВ}}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (4.15)$$

¹⁾ При достаточно высоких температурах атом кремния может случайно получить от колебаний решетки энергию, достаточную для прыжка из своего узла в междоузлие, породив тем самым и соответствующую вакансию.

Температурные зависимости для точечных дефектов (включая лиганды) в кремнии показаны на рис. 4.5.

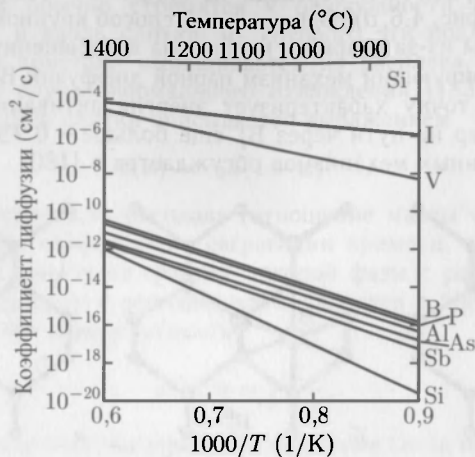


Рис. 4.5. Температурные зависимости коэффициентов диффузии в кремнии: *I* — междоузельный Si, *V* — вакансия, другие моноатомные примеси. Приведен также и коэффициент самодиффузии «Si». На основе данных из [173]

Коэффициент самодиффузии в кремнии определен в экспериментах по отжигу изотопических сверхрешеток (раздел 11.5) $^{28}\text{Si}_n/^{30}\text{Si}_n$ с $n = 20$ в работе [176]

$$D_{\text{Si}}^{\text{SD}} = \left[2175,4 \exp\left(-\frac{4,95 \text{ эВ}}{kT}\right) + 0,0023 \exp\left(-\frac{3,6 \text{ эВ}}{kT}\right) \right] \text{ см}^2/\text{с}, \quad (4.16)$$

где первое (второе) слагаемое отвечает междоузельному (вакансионному) механизмам, доминирующим при температурах больше (меньше) 900°C . Энтальпия в экспонентах здесь $H_V = 3,6_{-0,1}^{+0,3} \text{ эВ}$ [176] состоит из энтальпий формирования и миграции

$$H_V = H_V^f + H_V^m. \quad (4.17)$$

Воспользовавшись экспериментально определенным значением $H_V^f = 2,8 \pm 0,3 \text{ эВ}$ [169] (табл. 4.1) для энтальпии миграции, получаем величину $H_V^m \approx 0,8 \text{ эВ}$.

Как пример диффузии легирующей примеси, допускающий интерпретацию на микроуровне, рассмотрим здесь диффузию бора в кремнии. На рис. 4.6, *a* показана конфигурация, отвечающая минимальной энергии точечного дефекта $\text{B}_S\text{-Si}_i^+$, т. е. бор в междоузлии с междоузельным кремнием в положении «Т» с наивысшей симметрией¹⁾ [см. рис. 3.17]. Благодаря своему значению главного акцептора в кремнии эта конфигурация и диффузия бора в кремнии издревле привлекала большое внимание исследователей [177–179]. Оказалось, что темп диффузии атома бора существенно зависит от его зарядового состояния. Диффузия положительно заряженного атома бора в кремнии, согласно предположениям авторов [179], происходит следующим образом: сначала бор покидает свое положение замещения и переходит в гексагональную точку («Н») (рис. 4.6, *б*) с энергией активации около 1 эВ (рис. 4.6, *з*). Затем он безбарьерно ($\sim 0,1 \text{ эВ}$) переходит в тетраэдральную «Т»-позицию (рис. 4.6, *в*). Прямой переход $\text{B}_S\text{-Si}_i^{T+} \rightarrow \text{B}^{T+}$ характеризуется более высокой энергией активации

¹⁾ Положительно заряженное состояние стабильно, а нейтральное — метастабильно, поскольку является отрицательным V-центром (см. раздел 7.7.5)

1,12 эВ и, следовательно, маловероятен. В результате атом бора может диффузионно распространяться по кристаллу, переходя из одной «Н»-позиции в соседнюю «Н» через «Т» и так далее (рис. 4.6, д). Однако такой способ крупномасштабной диффузии кажется маловероятным из-за ударного механизма возвращения бора в его равновесное положение. Конкурирующий механизм парной диффузии $B_S-Si_i^T \rightarrow B_i^H \rightarrow B_S-Si_i^T$ через гексагональную точку характеризует энергия активации 0,5 эВ (рис. 4.6, з), а энергетический барьер на пути через B_i^T еще больше — 0,9 эВ. Концентрационная зависимость диффузионных механизмов обсуждается в [180].

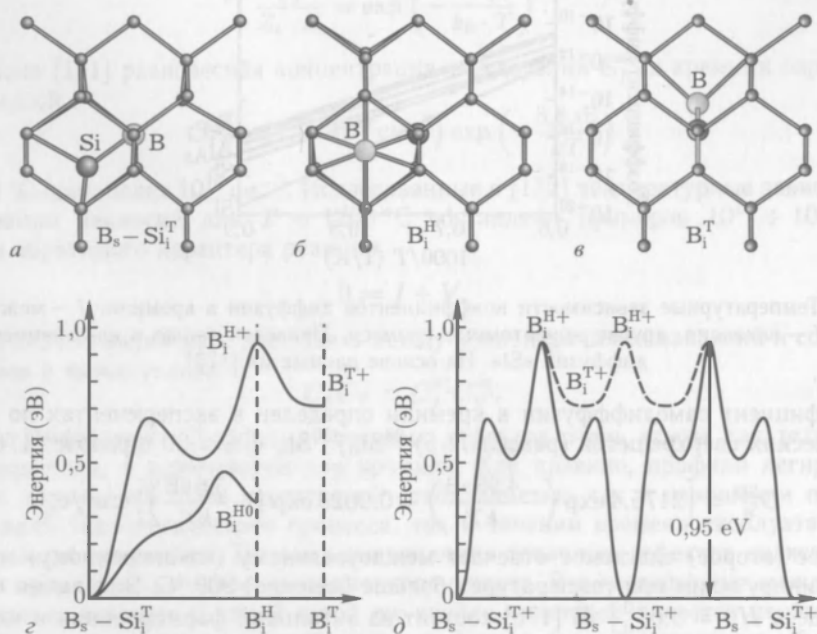


Рис. 4.6. Конфигурация атома бора в кремнии: а — бор в позиции замещения, а атом Si в «Т»-позиции в междоузлии ($B_S-Si_i^T$), б — бор в междоузлии в «Н»-позиции (B_i^H), в — бор в междоузлии в позиции «Т» (B_i^T), в (б) и (в) атомы кремния на своих местах. Большой яркий кружок — атом бора, большие и малые темные кружки — атомы Si. з — диффузионные траектории с минимальным энергетическим барьером для положительно заряженного и нейтрального B-Si состояний (полная энергия от конфигурационной координаты). д — две возможные диффузные траектории B-Si, с возбуждением (штриховая линия) и парной диффузией (сплошная линия) [179]

Аналогично, исследование диффузии индия в кремнии предполагает наличие диффузионных путей $In_S-Si_i^T \rightarrow In_i^T \rightarrow In_S-Si_i^T$ через тетраэдрическое положение атома с минимальной энергией $\approx 0,8$ эВ [181]. Аналогичное микро моделирование диффузионных перескоков в кремнии выполнено и для фосфора [182].

4.2.4. Распределение легирующих примесей. Легированием называют введение примесей в полупроводник (или другие материалы, такие как стекла). Неизбежное наличие примесей в номинально чистом (номинально нелегированном) материале трактуется как остаточная или фоновая примесь. Имеется несколько методов целенаправленного введения примесей в материал и создания требуемых профилей распределения примесных атомов как по глубине, так и вдоль поверхности, и в каждом из них значительную роль играет завершающая диффузия лигандов (раздел 4.2.3.)

Простейшим методом легирования является введение примесей непосредственно в процессе роста кристалла либо при эпитаксии. При изготовлении полупроводниковых подложек обычно стремятся к однородности концентрации примеси как латеральной, так и вдоль слитка, из которого эти подложки нарезаются (см. раздел 11.2.2). Когда кристалл выращивается из расплава, содержащего примесь в концентрации c_0 , в случае нормального охлаждения [183–185]¹⁾ распределение концентрации по толщине слитка описывается выражением

$$c(x) = c_0 k (1 - x)^{k-1}, \quad (4.18)$$

где $c(x)$ — замороженная часть расплава (отношение массы твердой фазы к полной массе ($0 < x < 1$)), k — коэффициент сегрегации примеси, то есть отношение концентраций примесных атомов на границе твердой фазы с расплавом. Ясно, что при $k < 1$ концентрация примеси в расплаве увеличивается в процессе кристаллизации. При $k \ll 1$ вместо (4.18) можно записать

$$c(x) \approx c_0 \frac{k}{1 - x}. \quad (4.19)$$

Результаты соответствующего эксперимента в системе Ge:In приведены на рис. 4.7, а.



Рис. 4.7. а — Относительная концентрация индия вдоль GZ-выращенного кристалла германия. Абсолютная концентрация порядка 10^{16} см^{-3} . Сплошная линия — зависимость (4.18) при $k = 1,2 \cdot 10^{-3}$. Точки — экспериментальные данные [189]. б — распределение примесей (в относительных концентрациях $c(x)/c_0$ для CZ (4.18) (сплошные линии) и FZ (4.20) (штриховые линии, $z = 0,01$) в кристаллах кремния для B, P и Al. Значения коэффициентов сегрегации взяты из табл. 4.2. Заметим, что точка пересечения зависимостей B и P отвечает изменению типа проводимости (ср. с рис. 1.4)

В табл. 4.2 приведены значения коэффициентов сегрегации различных примесей в Si, Ge, и GaAs. Модификация коэффициентов сегрегации в сплавах SiGe рассматривается в [186]. Равновесные значения k_{eq} получены при достаточно медленной скорости роста кристалла. В общем случае k зависит от скорости роста. Тогда его называют эффективным коэффициентом сегрегации. При $k < 1$, $k_{\text{eff}} > k_{\text{eq}}$.

¹⁾ Закон сохранения масс для примесей в произвольный момент времени записывается как $c_m(1 - x) + \int_0^x c(x') dx' = c_0$, где c_m — концентрация, остающаяся в расплаве. В начале процесса $c_m(0) = c_0$. На границе $c(x) = k c_m(x)$. Подставляя это в закон сохранения масс, находим производную $c'(x) = k c_m(x)$ и результирующее дифференциальное уравнение $c' = c(1 - k)/(1 - x)$ с $c(0) = k c_0$, получим (4.18).

При очень больших скоростях $k_{\text{eff}} \rightarrow 1$, что означает полное встраивание примесей в твердую фазу.

Таблица 4.2

Коэффициенты равновесного распределения в точке плавления для различных примесей в кремнии, германии и GaAs. Данные для Si [185, 188], для Ge из [189–192] и для GaAs из [192]

Примесь	Si	Ge	GaAs
C	0,07	$> 1,85$	0,8
Si		5,5	0,1
Ge	0,33		0,03
N	$7 \cdot 10^{-4}$		
O	≈ 1		
B	0,8	12,2	
Al	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,1	3
Ga	$8 \cdot 10^{-3}$	0,087	
In	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,1
P	0,35	0,12	2
As	0,3	0,04	
Sb	0,023	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$< 0,02$
S	10^{-5}	$> 5 \cdot 10^{-5}$	0,3
Fe	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ni	$\approx 3 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Cu	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ag	$\approx 1 \cdot 10^{-6}$	10^{-4}	0,1
Au	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	
Zn	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	0,1

Выражение (4.18) применимо и к процессу роста по Чохральскому, когда слиток вытягивается из расплава [187]. В методе плавающей зоны (FZ) поликристаллический стержень превращается в монокристаллический в процессе движения радиочастотного нагревателя и жидкой «плавающей» зоны вдоль слитка. В последнем случае распределение примесей описывается модифицированной формулой¹⁾:

$$c(x) = c_0 \left[1 - (1 - k) \exp\left(-\frac{kx}{z}\right) \right], \quad (4.20)$$

где x — отношение массы кристаллизованной части к общей массе слитка, т.е. кристаллической, жидкой и поликристаллической частей, z — масса жидкой (плавающей) зоны. Расчетные распределения примесей в CZ и FZ полученных кристаллах

¹⁾ Когда плавающая зона движется вдоль слитка, изменение массы примеси $m_m = c_m z$ в жидкости есть $m'_m = c_0 - k c_m$. Здесь первый член отвечает поступлению примеси из поликристалла, а второй — соответствующему потоку в кристаллизованную часть. Решение результирующего дифференциального уравнения: $c'_m = (c_0 - k c_m)/z$ при $c_m(0) = c_0$ и $c'(x) = k c_m(x)$ и дает выражение (4.20).

приведены на рис. 4.7, б. Эти графики показывают, что наиболее однородные распределения примесей получаются при использовании метода плавающей зоны FZ¹⁾.

Используя эпитаксиальный процесс, можно создавать произвольные профили легирования, варьируя поставку примесных атомов в процессе роста. Примеси могут вводиться на поверхность материала за счет диффузии из жидкой или газовой фазы. При ионной имплантации ионизированные атомы примеси ускоряются электрическим полем и как бы «вбиваются» в полупроводник на глубину, определяемую кинетической энергией ионов и особенностями механизмов потери энергии ионами при многократном рассеянии в данном полупроводниковом материале [193]. Глубина имплантации растет с ростом ускоряющего напряжения (рис. 4.8, а) и уменьшается с увеличением массы иона (рис. 4.8, б). Профили распределения примесных атомов на

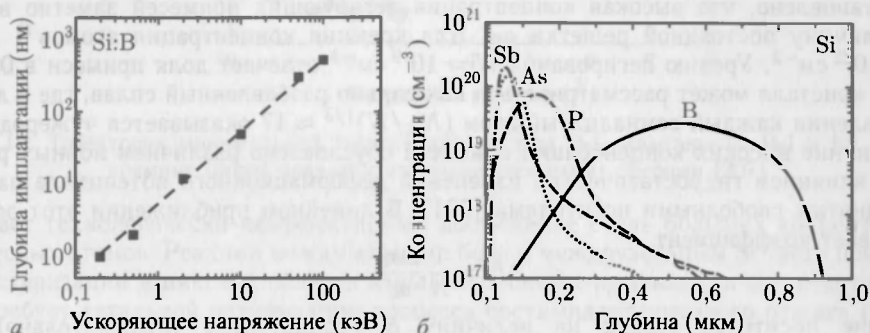


Рис. 4.8. а — Глубина пиковой концентрации бора, имплантированного в кремний при различных ускоряющих напряжениях U . Данные из различных источников, для $U < 1$ кВ из [199]. Штриховая линия — линейная зависимость. б — Расчетные глубинные профили концентрации примесных атомов В, Р, As и Sb, имплантированных в монокристаллический кремний с $U = 100$ кВ и дозой 10^{15} см^{-2} [200]

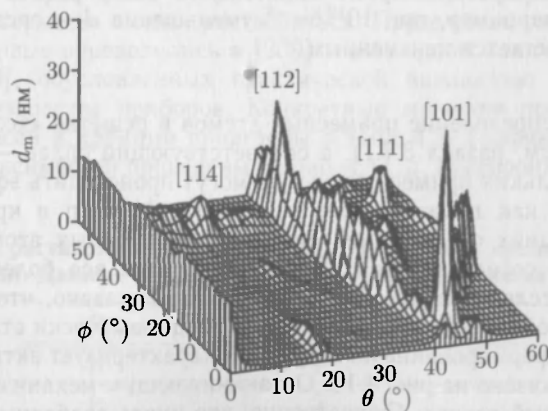


Рис. 4.9. Результаты моделирования зависимости средней длины свободного пробега от направления имплантации (азимутальный угол ϕ и полярный θ) по отношению к направлению [001] для 5 кВ бора в кремний. Пик каналирования вдоль [001] выглядит хребтом на левой стороне графика ($\theta = 0$, при любом ϕ) [196]

¹⁾ Отметим, что при простой кристаллизации расплава Si:(B,P) автоматически возникает рп-переход из-за отличия коэффициентов сегрегации бора и фосфора [53].

глубине, как правило, исследуются методом спектроскопии вторичных ионов (SIMS) [194]. Они зависят от материала матрицы (его плотности и атомной массы). Так, например, чтобы получить глубину проникновения 50 нм в кремнии ($A = 28$), необходимо 10 кВ. В германии ($A = 72,6$) для тех же 50 нм уже требуется 20 кВ [195]. Средняя длина пробега¹⁾ d_m зависит также от кристаллографической ориентации (эффект каналирования, рис. 4.9) [196]. Для моделирования взаимодействия ионов высоких энергий с веществом и расчета имплантационных профилей в настоящее время используют программные комплексы SRIM [197, 198] и SUPREM-4.

4.2.5. Эффекты больших концентраций

Изменение постоянной решетки

Установлено, что высокая концентрация легирующих примесей заметно влияет на величину постоянной решетки a_0 . Для кремния концентрация атомов²⁾ $N_{Si} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Уровню легирования $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ отвечает доля примеси в 0,02 %. Такой кристалл может рассматриваться как сильно разбавленный сплав, где в любом направлении каждый семнадцатый атом $(N_{Si}/N)^{1/3} \approx 17$ оказывается чужеродным.

Влияние высоких концентраций примесей обусловлено различием ионных радиусов и влиянием гидростатических изменений деформационного потенциала на края зон занятых свободными носителями [201]. В линейном приближении этот эффект описывает коэффициент

$$\beta = \frac{1}{N} \frac{\Delta a_0}{a_0}. \quad (4.21)$$

Влияние носителей заряда на величину β отрицательно (положительно) при р-легировании (п-легировании). Соответствующие экспериментальные данные для Si, Ge, GaAs и GaP систематизированы и теоретически обсуждены в [202, 203]. По порядку величин $\beta = \pm(1 \div 10) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. В Si:B, например, сокращение постоянной решетки обусловлено главным образом влиянием носителей заряда, а Si:P оба эффекта практически нивелируют друг друга. Уменьшение постоянной решетки, связанное с повышенной концентрацией примеси, как показано в работе [204], достаточно анизотропно. Так, например, при 10^{19} см^{-3} уменьшение d_{333} составляет 0,4 %, в то же время как d_{620} остается неизменным.

Кластеризация

Как правило, распределение примесных атомов в решетке «хозяина» предполагается хаотическим (см. раздел 3.7.1), а соответствующий сплав — неупорядоченным. При введении нескольких примесных атомов могут происходить эффекты спаривания примесных атомов, как показано для Se, B, Ga, Al и In в кремнии [205]. При высоких концентрациях объединение отдельных примесных атомов в кластеры из двух, трех и более соседствующих атомов становится все более вероятным. Этот эффект подробно исследован для B в Si [206], где показано, что несколько атомов бора в междоузельной позиции I формируют термодинамически стабильные кластеры B_3I_2 . Это кластер, сформированный из B_2I и BI , характеризует активационный барьер 0,2 эВ [207], как показано на рис. 4.10. Ограничивающим механизмом кластеризации служит диффузионный распад. Существенно, что число свободных носителей (здесь дырок), эмитируемых кластером, меньше числа объединенных в кластер атомов бора из-за образования в этом случае глубоких акцентерных уровней [206]. Такой автокомпенсационный механизм, ограничивающий рост числа свободных носителей,

¹⁾ Средняя длина свободного пробега определяется как длина, на которой траектории ионов отклоняются от первоначального направления падения более, чем на 4° .

²⁾ Восемь атомов на кубическую ячейку с длиной стороны $a_0 = 0,354 \text{ нм}$.

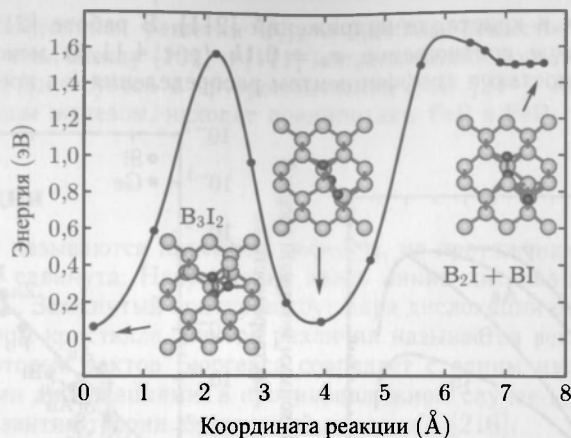


Рис. 4.10. Траектория минимальной энергии для распада B_3I_2 кластера на B_2I и BI . Атомы кремния (бора) показаны светлыми (темными) сферами [207]

и делает технологически неэффективным достижение столь больших концентраций примесных атомов. Реакции между атомами бора и междоузельным Si часто приводят к кластеризации в пиковой области имплантационных профилей, и ее предотвращение требует детальной оптимизации процесса постимплантационного отжига [208].

Предел растворимости

Стационарная растворимость примеси определена как максимальная концентрация примесных атомов в кристалле, отвечающая термодинамическому равновесию между кристаллом и другой фазой, в роли которой могут выступать: расплав, протяженные дефекты либо преципитаты. Преципитатами называются сравнительно малые включения второй фазы в кристалле, где сконцентрировались избыточные атомы примеси, которые не смогли раствориться. Предельные растворимости примесей в кремнии впервые определялись в [209] и в большом количестве последующих исследований [210], обусловленных практической важностью этой проблематики в технологии производства приборов. Конкретные значения предельных растворимостей ряда примесей в кремнии приведены в табл. 4.3. Графики соответствующих температурных зависимостей приведены на рис. 4.11, а. Растворимость зависит также

Таблица 4.3

Максимальная растворимость N_s некоторых примесей в кремнии, создающих мелкие уровни. Данные для B, P, As, Sb из [215], другие данные из [212]

Примесь	N_s (10^{20} см^{-3})
B	4
P	5
As	4
Sb	0,7
Al	0,13
Cu	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Au	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Fe	$3 \cdot 10^{-4}$

от присутствующих в кристалле напряжений [211]. В работе [212] было получено простое эмпирическое соотношение $x_s = 0,1k$ (рис. 4.11, б) между максимальной молярной растворимостью и коэффициентом распределения k в кремнии и германии.

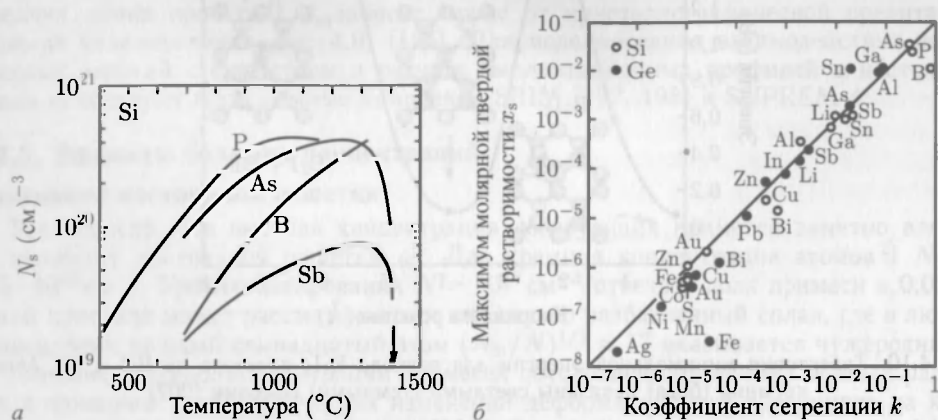


Рис. 4.11. а — Стационарная растворимость примесей (Р, As, В и Sb) в кремнии. Сплошные линии — теоретическая модель согласования с результатами экспериментов. Стрелкой указана точка плавления кремния (1410 °C) [210], б — максимум молярной твердой растворимости x_s как функция коэффициента сегрегации для различных примесей в кристаллических кремнии и германии. Сплошная линия $x_s = 0,1k$ [212]

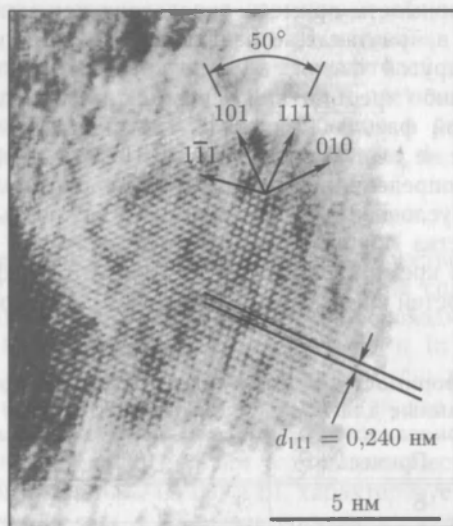


Рис. 4.12. ТЕМ-образ высокого разрешения FeP преципитатов в InP, легированном железом [214]

Типичным примером практического использования преципитатов является компенсация мелких доноров в InP преципитатами с высоким содержанием Fe для получения полуизолирующего InP (раздел 7.7.8). Растворимость Fe в InP достаточно мала, около 10^{17} см^{-3} при температуре роста [213]. На рис. 4.12 показан ТЕМ-образ высокого разрешения преципитатов в InP, легированном Fe, с концентрацией $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В преципитатах постоянная решетки $d_{111} = 0,240$ нм существенно отличается от $d_{111}^{\text{InP}} = 0,339$ нм; а угол между $[101]$ и $[111]$ направлениями составляет 50° в отличие от 35° в InP. Это согласуется с орторомбическим FeP [214]. Как правило, в InP, сильно легированном железом, находят преципитаты FeP и FeP₂ [215].

4.3. Дислокации

Дислокациями называются линейные дефекты, на протяжении которых кристаллическая решетка сдвинута. Направление вдоль линии дислокации называется линейным вектором L . Замкнутый контур вокруг ядра дислокации отличается от своего аналога в идеальном кристалле. Вектор различия называется вектором Бюргерса b . Дислокации, в которых вектор Бюргерса совпадает с одним из векторов решетки, называются целыми дислокациями, в противоположном случае их называют частичными. История развития теории дислокаций описана в [216].

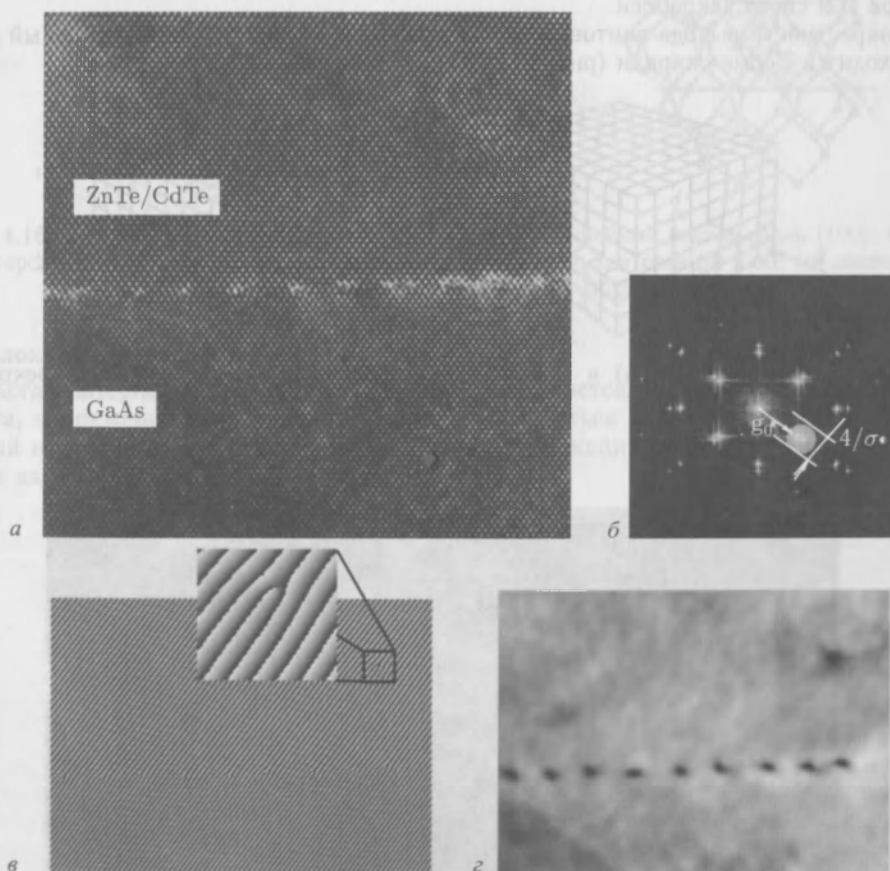


Рис. 4.13. а — образ просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) $\langle 110 \rangle$ проекции сетки дислокаций несоответствия на границах раздела GaAs/CdTe/ZnTe. Подложки: GaAs (001), 2° от $\langle 110 \rangle$, буферный слой — 2 монослоя ZnTe. б — Фурье-преобразование с круглой маской вокруг (111) брегговского отражения. в — изображение фазы и г — амплитуды для маски (б) [217]

Поскольку энергия дислокации пропорциональна b^2 , то стабильны только дислокации с самыми короткими векторами Бюргерса. Плоскость, образованная L и b , называется плоскостью скольжения. На рис. 4.13 в высоком разрешении показано изображение атомов вокруг дислокации, а также фазы и амплитуды отражения от плоскости (111). Фаза соответствует столбцам атомов, а амплитуда — смещению атомов на ядре дислокации (см. также рис. 5.21).

4.3.1. Типы дислокаций

Краевые дислокации

У краевых дислокаций (рис. 4.14, а) векторы L и b перпендикулярны друг другу, а лишняя полуплоскость «натянута» на векторы L и $b \times L$.

Винтовые дислокации

У винтовых дислокаций векторы b и L коллинеарны (рис. 4.14, б). Кристалл как бы разрезан на полуплоскости до линии дислокации, сдвинут на вектор b вдоль вектора L и снова закреплен.

В окрестности выхода винтовой дислокации на поверхность эпитаксиальный рост происходит в форме спирали (рис. 4.15).

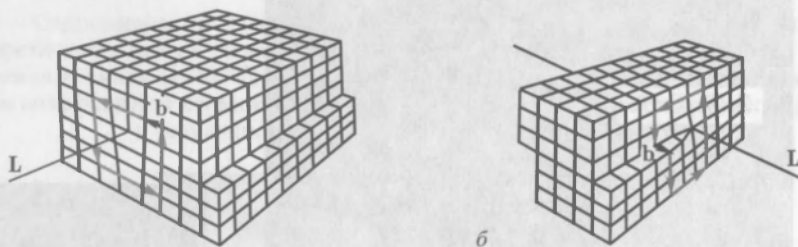


Рис. 4.14. Модель краевой (а) и винтовой (б) дислокации. Указаны линейный вектор L и вектор Бюргерса

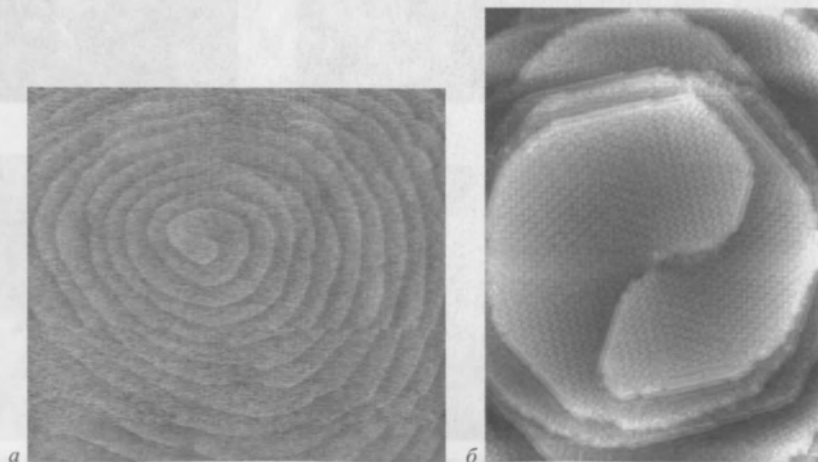


Рис. 4.15. а — атомно-силовой микрообраз спирального роста вокруг винтовой дислокации: размер кадра — 4 мкм. б — STM-образ (размер кадра — 75 нм) винтовой дислокации с вектором Бюргерса $[000-1]$ на N-поверхности GaN. Реконструкция поверхности с (6×12) , где направления рядов соответствуют (1100) . Перепечатано с разрешения из [218], ©1998 AVS

60° дислокации

Наиболее значимые дефекты в решетке цинковой обманки (рис. 4.16) имеют линейный вектор вдоль $\langle 110 \rangle$. С вектором Бюргерса $a/2 \langle 110 \rangle$ могут быть сформированы три различных типа дислокаций: краевая, винтовая и 60-градусная. Окрестность ядра последней более детально показана на рис. 4.16, г. Заметим, что атомная структура 60-градусных дислокаций различна для вектора L вдоль $[110]$ и $[-110]$; в зависимости от того, катионы или анионы в ядре дислокации, они считаются α -или β -дислокациями.

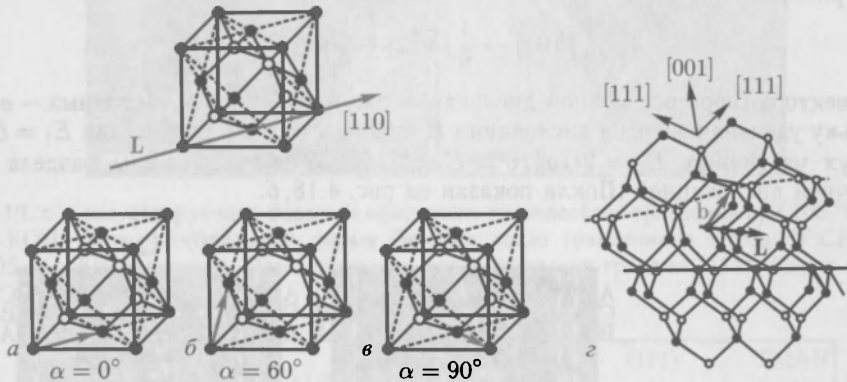


Рис. 4.16. Дислокации в структуре цинковой обманки. Линейный вектор вдоль $[100]$. Вектор Бюргерса $a/2(110)$ может реализовываться как краевая (а), винтовая (б) и 60° (в) дислокация. г — атомная структура 60°-й дислокации

Дислокации несоответствия

Когда материалы с различными константами решеток выращиваются друг поверх друга, напряжение решетки может плавно ослабляться через формирование дислокаций несоответствия. Типичная сетка таких дислокаций показана на рис. 4.17 для SiGe на Si.

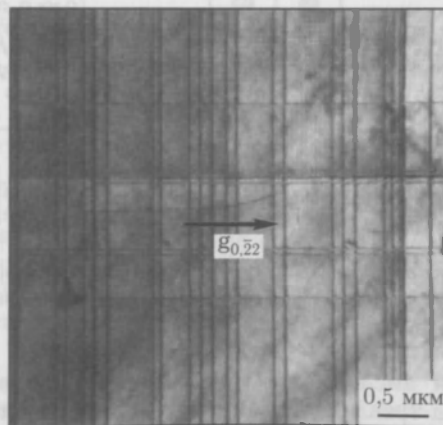


Рис. 4.17. Проекция на плоскость ТЕМ-образа сетки $\langle 110 \rangle$ дислокаций в InGaAs на InP (001) с несовпадением решеток около 0,1 %. Вектор ТЕМ-дифракции $g = [220] [219]$

Частичные дислокации

Частичные дислокации, у которых вектор Бюргера отличается от вектора решетки, с необходимостью граничат с двумерным дефектом, обычно с дефектом упаковки (см. раздел 4.4.2). Типичной частичной дислокацией в материалах со структурой алмаза или цинковой обманки является частичная дислокация Шокли с вектором Бюргера $b = (a_0/6) \langle 112 \rangle$. Другим важным типом частичной дислокации является частичная дислокация Франка с $b = (a_0/3) \langle 111 \rangle$. Энергетически предпочтительна диссоциация полной (целой) дислокации на две частичных. В качестве примера рассмотрим реакцию (рис. 4.18):

$$\frac{1}{2} [\bar{1}01] \rightarrow \frac{1}{6} [\bar{1}\bar{1}2] + \frac{1}{6} [211]. \quad (4.22)$$

Длина вектора Бюргера полной дислокации равна $a_0/\sqrt{2}$, а у частичных — $a_0/\sqrt{6}$. Поскольку удельная энергия дислокации $E = Gb^2$, у полной дислокации $E_1 = Ga_0^2/2$, а у двух частичных $E_2 = 2Ga_0^2/6 = Ga_0^2/3$. ТЕМ образ границы раздела Ge/Si с частичной дислокацией Шокли показан на рис. 4.18, б.

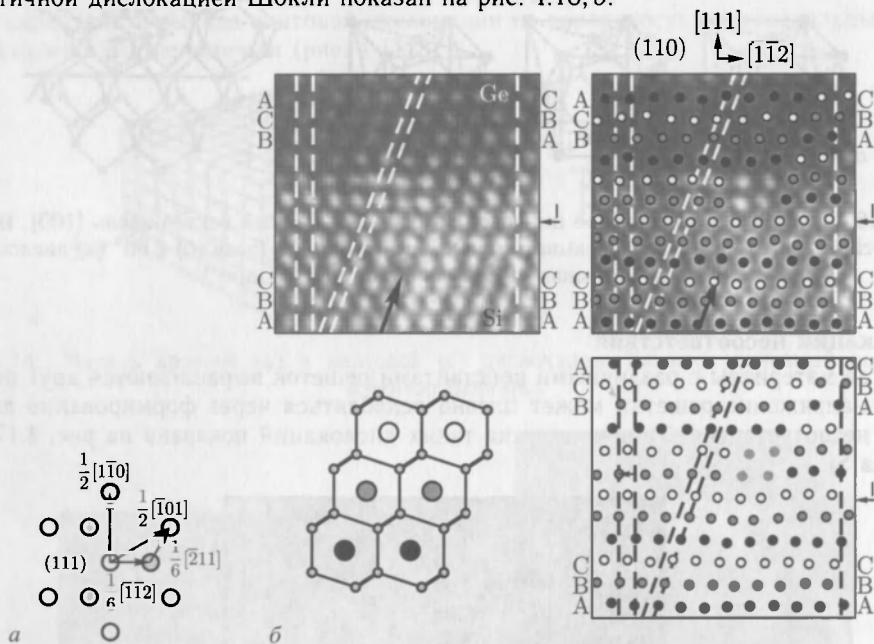


Рис. 4.18. а — графическое представление реакции распада полной дислокации (4.22), б — ТЕМ-образ границы раздела Ge/Si гетероструктуры с $[211]/6$ частичной дислокацией Шокли. Рисунок вышележащих слоев с незанятыми позициями (как схематически показано в левой нижней части рисунка), раскрашенного в соответствии с правилами упаковки (А — черный, В — серый, С — белый). Стрелки, отмеченные индексом «I», указывают положение границы раздела $[221]$

4.3.2. Визуализация дислокаций травлением. Для визуализации дефектов обычно используют метод травления, поскольку многие травители анизотропны, т. е. характеризуются различными скоростями травления кристаллических плоскостей с различными ориентациями. Примером этого являются сферы травления в кремнии после травления в расплавленном КОН и сферы в германии, травленным в растворе HNO_3/HF , показанные на рис. 4.19. Соответствующие выступы ограничены плоско-

стями с малой скоростью травления. Скорости травления в различных травителях особенно подробно исследованы в кремнии (рис. 4.20).

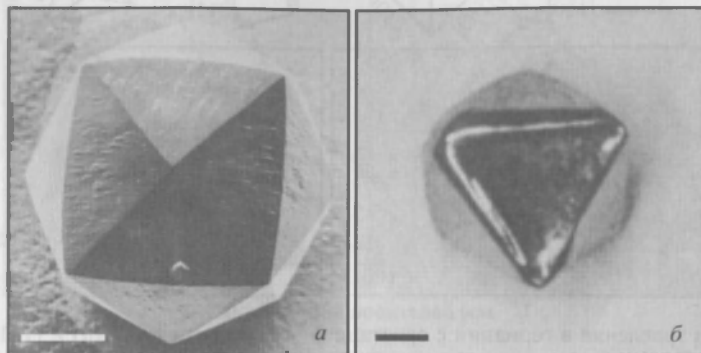


Рис. 4.19. *а* — результирующая форма Si сфер после трехчасового травления при 100 °С в расплавленном КОН. *б* — результирующая форма Ge-сфер после травления в $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$, 35:30:35 весовых процентов. Октаэдрическая форма выявлена гранями {111}. Длина маркеров 1 мм [222]

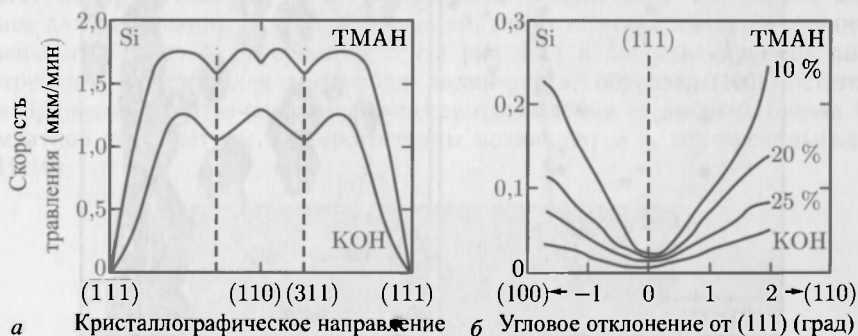


Рис. 4.20. *а* — скорость травления кремния в водном растворе тетраметил-аммоний-гидроксид (ТМАН) 25% 86 °С и 40% КОН при 70 °С как функция кристаллографического направления. *б* — детали анизотропии в окрестности направления (111) для растворов ТМАН различных концентраций и КОН (все при 86 °С) [223]

В планарной геометрии ямки травления указывают на присутствие дислокаций, как видно на рис. 4.21 для Ge с различной ориентацией поверхности. Анизотропный травитель выявляет плоскости {111}. Ядро дислокации содержит пересечения таких плоскостей. На рис. 4.22 показаны гексагональные ямки травления, растянутые вдоль [110], полученные травлением в расплавленном КОН [220]. Ребра пирамид ориентированы в [100], $\langle 130 \rangle$ и $\langle 310 \rangle$. Глубина и ширина ямок травления растет с увеличением времени травления. На поверхности (ООТ) ориентация ямок поворачивается на 90° из-за полярности [111]-осей в структуре цинковой обманки [220]. Такие ямки травления развиваются на дислокациях с векторами Бюргерса $a/2$ [011] (исключая поверхность (001)) [225]. Другие типы ямок травления указывают на дислокации с другими векторами Бюргерса [225, 226]. Рецепты различных жидких травителей для различных полупроводников можно найти в [222, 224, 227, 228]. Другие техники травления включают такие сухие процессы, как плазменное травление и ионно-реактивное травление (RIE) [229–231].

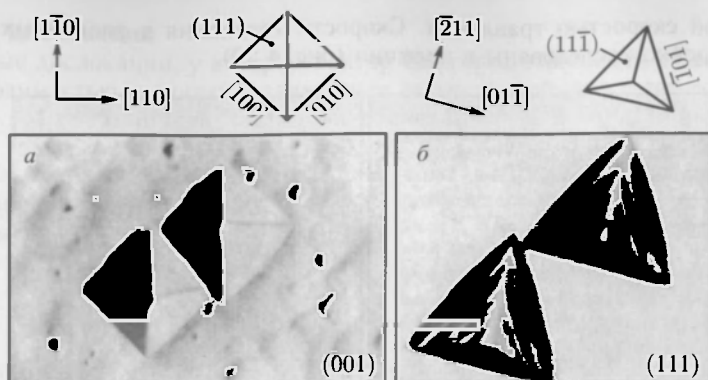


Рис. 4.21. Ямки травления в германии с ориентацией поверхности (001) (а) и (111) (б). В обоих случаях грани $\{111\}$ обработаны травлением. В случае (б) наряду с $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{CH}_3\text{COOH}$ раствором, дополнительно использован AgNO_3 . Ширина треугольных ямок травления около 100 нм [224]

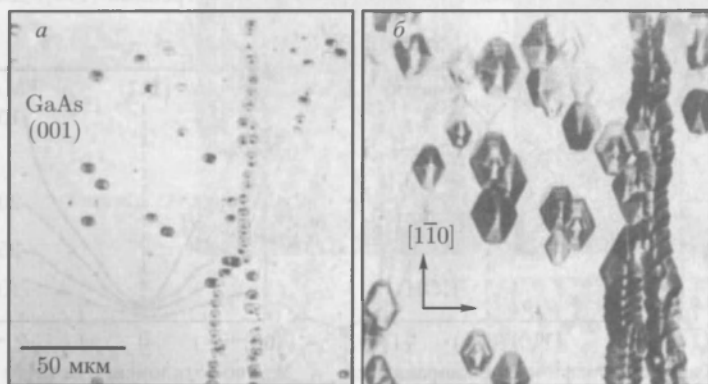


Рис. 4.22. Ямки травления поверхности GaAs (001) после 3 мин (а) и 10 мин (б) травления в расплавленном KOH при 300 °C [220]

4.3.3. Закрепление дислокаций. Как было установлено, добавление примесей может приводить к существенному уменьшению плотности дислокаций. Этот эффект, называемый закреплением дислокаций в решетке, обусловлен генерацией примесными атомами критических сдвиговых напряжений [232]. На рис. 4.23 показана зависимость плотности дислокаций в GaAs и InP как функции плотности носителей, образованных внедрением электрически активных атомов группы II или группы VI (акцепторов или доноров, подробнее в 7.5). Высокая концентрация носителей нежелательна в случаях, когда требуются полупроводниковые подложки (подробнее в 7.7.8) или слабое оптическое поглощение (подробнее в 9.7). Таким образом, было исследовано и обнаружено, что внедрение изовалентных примесей, таких как In, Ga или Sb в GaAs и Sb, Ga или In в InP дает прекрасную эффективность. Материалы, содержащие такие примеси с высокой концентрацией ($> 10^{19} \text{ см}^{-3}$), могут рассматриваться как сплав с низкой концентрацией. Константа решетки тем самым немного изменена, что может привести к проблемам при последующем эпитаксиальном росте чистых слоев (решеточное несоответствие).

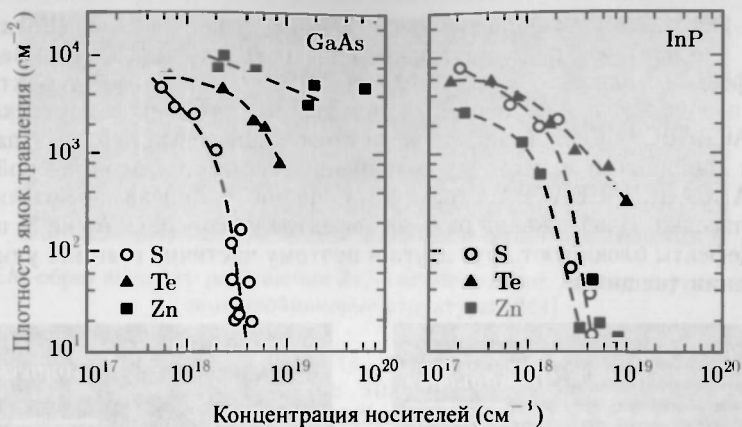


Рис. 4.23. Плотность дислокаций (определенная по ямкам травления) в GaAs и InP как функция концентрации носителей при различных концентрациях примесей (S, Te, Zn) [233]

4.4. Макродефекты

4.4.1. Микротрещины. Если напряжение в кристалле становится слишком большим для релаксации за счет дислокаций, могут возникать микротрещины, чтобы уменьшить энергию деформации¹⁾. На рис. 4.24 в качестве примера показаны микротрещины в кристалле теллурида индий-ртуть, обусловленные остаточными термонапряжениями, отвечающими процессу охлаждения от высокой (около 1000 K) до комнатной температуры. Микротрещины возникают и в эпитаксиальных слоях (рис. 11.10).

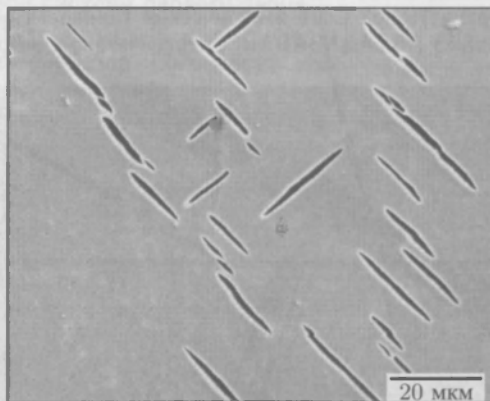


Рис. 4.24. Микротрещины в кристалле ртутно-индиевого теллурида [234]

4.4.2. Дефекты упаковки. Идеальная упаковка для (111) плоскостей в структуре цинковой обманки, ABCABC..., может быть нарушена различными путями и, тем самым, создана зона дефектов. Если одна плоскость пропущена, т.е. упа-

¹⁾ Заметим, что в теории упругости деформации предполагаются непрерывными. Очевидно, что разделение на два ненапряженных блока уменьшает деформационную энергию сжатого образца.

ковка типа ABCACABC, то присутствует дефект упаковки типа Шотки (вычитания). Если присутствует дополнительная плоскость, то дефект называется избыточным дефектом упаковки, т.е. ABCABACABC. Расширенный дефект упаковки, в котором порядок упаковки обратный, называется двойниковой плоскостью, т.е. ABCABCBACBACABC. Если две области имеют инверсный порядок упаковки, они называются двойниками и место их соединения называется двойниковой границей, т.е. ...ABCABCBACBACBACBA... (рис. 4.27). На рис. 4.25 показаны различные типы дефектов упаковки. Изображения разреза дефектов упаковки GaAs на Si показано на рис. 4.26. Дефекты блокируют друг друга и поэтому частично взаимно уничтожаются при увеличении толщины.

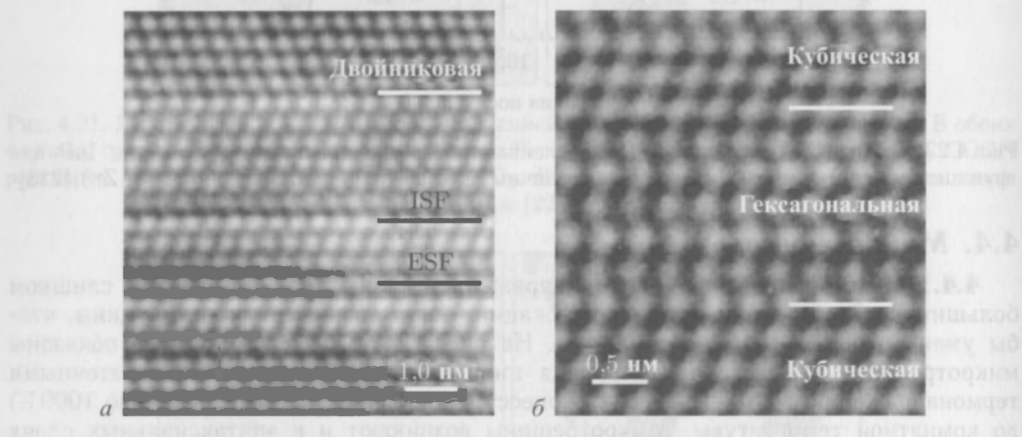


Рис. 4.25. HRTEM образы (а) тонких пленок кремния с дефектами упаковки: вычитания (обозначена ISP); избыточным (ESF) и двойниковой границей («Twin»). б — шестимonoслойный гексогональный (вюртцит) слой CdTe в кубическом (цинковая обманка) CdTe. Порядок упаковки (снизу вверх) ABCABABABABC, перепечатано с разрешения из [242]

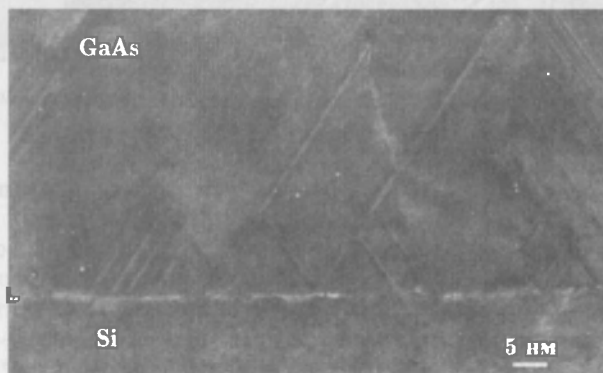


Рис. 4.26. Поперечный ТЕМ-образ дефекта упаковки в гетероэпитаксиальном GaAs на Si [243]

Дефект упаковки ограничивается двумя частичными дислокациями, которые формируются расщеплением полной дислокации. Полная дислокация с вектором Бюргера $a/2 [110]$ в соединении III–V разъединяется на две частичных дислокации Шокли в соответствии с формулой (4.22) [235]. Так как энергия дислокации пропорциональна $|\mathbf{b}|^2$, расщепление энергетически выгодно (см. раздел 4.3.1).

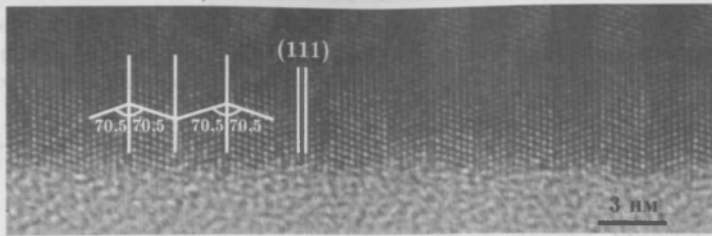


Рис. 4.27. ТЕМ-образ высокого разрешения ZnS нанопроволоки, демонстрирующий периодические двойниковые структуры [244]

В чистом кремнии энергия дефекта упаковки $\gamma = 47 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ [236]. Близкое значение $\gamma = 60 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ найдено для Ge [237]. Энергия дефекта упаковки в беспримесном GaAs примерно равна $45 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ [238]. Систематика значений энергии дефектов упаковки различных III-V и II-VI полупроводников обсуждается в [111, 240, 241]. Они коррелируют со значениями s -параметра (2.11), как показано на рис. 4.28.

4.4.3. Границы зерен. Свойственные поликристаллическим материалам границы зерен характеризуются пятью параметрами, тремя углами вращения (углы Эйлера), описывающими ориентацию второго (II) зерна относительно первого (I), и двумя параметрами, определяющими плоскость границы в координатной системе первого зерна.

Границы зерен могут оказывать сильное влияние на электрические свойства. Они могут действовать и как барьеры для транспорта, и как рекомбинационные стоки. Детали их структуры и свойств можно найти в [245, 246]. Два кристаллических зерна контактируют друг с другом с относительным наклоном и/или скручиванием. На рис. 4.29, *а* схематически показана ситуация для малого угла между двумя кристаллами. На стыке формируется периодическая картина дислокаций, называемая

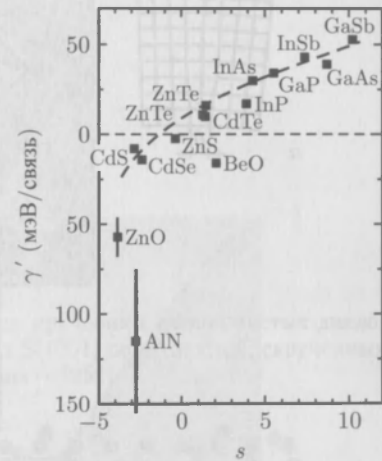


Рис. 4.28. Редуцированная энергия дефекта упаковки (энергия дефекта упаковки на одну связь) γ' для различных сложных полупроводников как функция s -параметра.

Данные из [111]

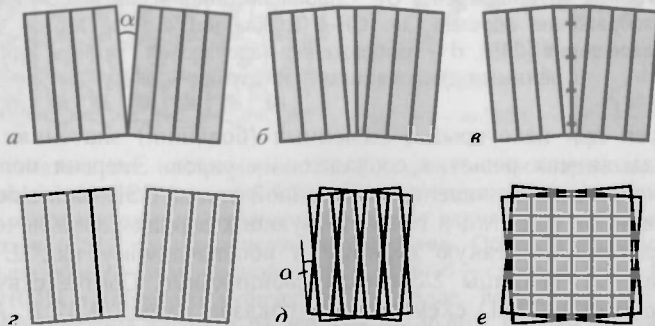


Рис. 4.29. Схемы чисто наклонных (*а, б, в*) и чисто скрученных (*г, д, е*) границ зерен и формирование дислокаций в чисто наклонных (*в*) и в скрученных (*е*) границах зерен

малоугловой границей зерен (SAGB) (рис. 4.29, б). На рис. 4.30 представлены экспериментальные результаты для ситуации с чистым наклоном SAGB. Зазор между дислокациями обратно пропорционален углу наклона θ . Изображение кручения SAGB показано на рис. 4.31.

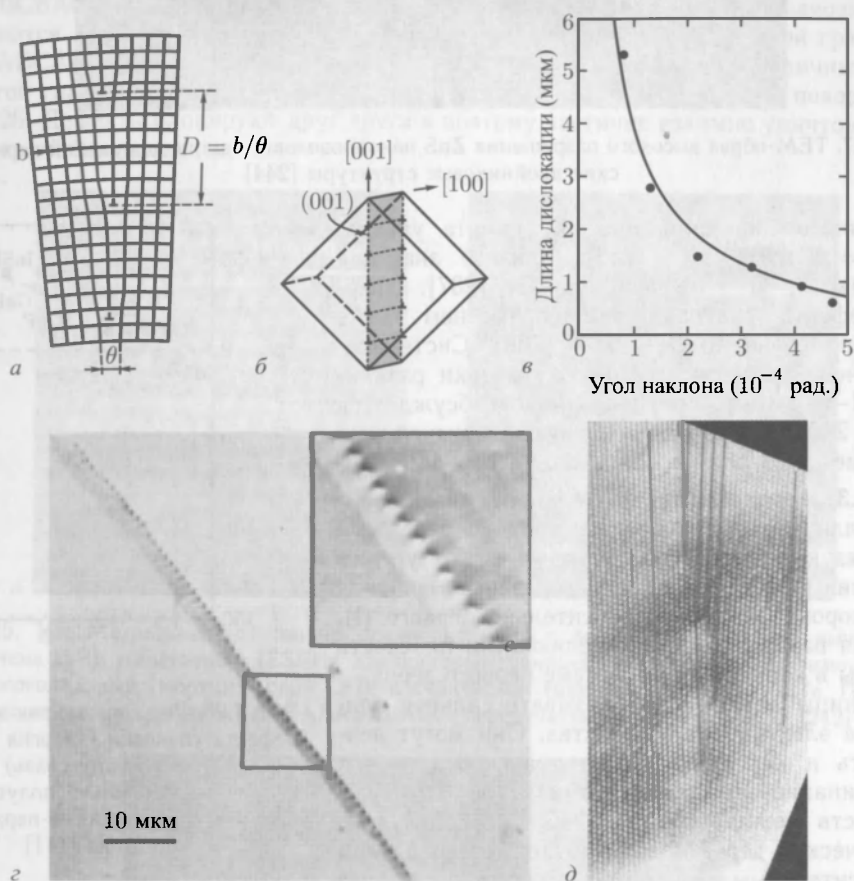


Рис. 4.30. *а* — схема малоугловой (чистый наклон) границы зерен. *б* — модель краевых дислокаций в плоскости $\{110\}$ в Ge. *в* — отношение длины дислокации d и угла наклона θ для различных малоугловых границ зерен в Ge. Сплошная линия — соотношение $d = 4,0 \cdot 10^{-8} / \theta$. *г* — оптическое изображение образца Ge (CP-4 травление) с малоугловой границей зерна. Перепечатано с разрешения [249]. *д* — изображение малоугловой границы зерна в Si с подсвеченными дислокациями. Источник — [250]

Границы зерен при некоторых выделенных (больших) значениях угла наклона отличается так называемая решетка совпадающих узлов. Энергия подобных границ существенно уменьшена. Отношение постоянной таких GSL (coincident site lattice) решетки к постоянной решетки в соответствующих зернах равно нечетному целому числу, характеризующему такую границу и обозначаемому как Σn . Так SAGB границе отвечает $\Sigma 1$. Границы $\Sigma 3$ всегда двойниковые. Соответствующий пример с граничной плоскостью $\{111\}$ схематически показан на рис. 4.32, *а*. А двойниковая $\Sigma 3$ граница в кремнии с $\{112\}$ [247, 248] показана на рис. 4.33 вместе со схемой упорядочения атомов. Столь же схематически на рис. 4.32, *б* показана граница зерен



Рис. 4.31. Светлопольное ТЕМ-изображение чистой границы кручения с сеткой чистых дислокаций кручения, полученных соединением на пластине двух Si (001) поверхностей, скрученных относительно друг друга. Источник — [251]

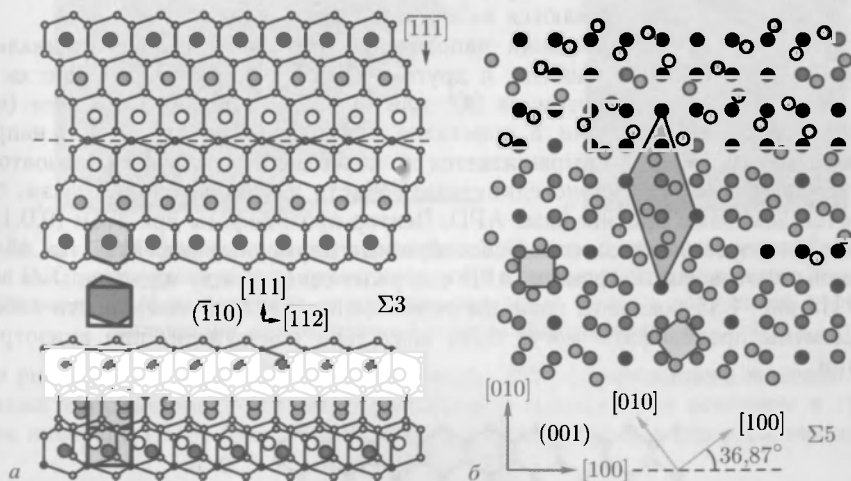


Рис. 4.32. *а* — схематическое изображение $\Sigma 3(111)$ двойниковой границы в структуре алмаза или цинковой обманки (ср. рис. 4.27). Граница зерен показана штриховой линией. Гексагональные и прямоугольные серые ячейки имеют одинаковую площадь. Узлы решетки совпадающих узлов (CSL) показаны черными кружками. Объем элементарной ячейки CSL в три раза больше объема элементарной ячейки ГЦК. *б* — схематическое изображение границы зерен $\Sigma 5(001)$ в (простом) кубическом кристалле, показанном в плоскости зрения. Темно-серые и светло-серые решетки развернуты на $36,86^\circ$, черным цветом показаны узлы CSL. Элементарная ячейка CSL (темно-серая) в пять раз больше кубической элементарной ячейки (светло-серая)

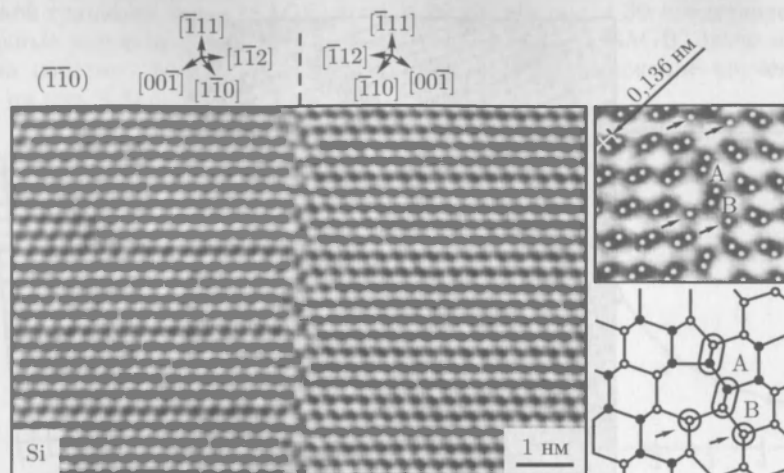


Рис. 4.33. Двукратно увеличенные ТЕМ-образы $\Sigma 3 \{112\}$ границы в кремнии вместе со схемой расположения атомов [248]

$\Sigma 5 (001)$ с характерным углом $\theta = \arctg 3/4 \approx 36,87^\circ$. Реальные границы зерен могут и не быть плоскими, содержать примеси и преципитаты и даже тонкие аморфные слои.

4.4.4. Противофазные и инверсионные домены. Противофазные домены возникают, когда одна часть кристалла сдвигается относительно другой на вектор противофазы \mathbf{p} . Это не является формой двойникования. Если два домена имеют разную полярность, они называются инверсными доменами.

В структуре цинковой обманки направления $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ не эквивалентны. В одном случае это Zn-S решетка, в другом — S-Zn решетка. Обе решетки отличаются друг от друга поворотом на 90° или инверсным преобразованием (что не является операцией симметрии в кристалле цинковой обманки). Если, например, кристалл цинковой обманки выращивается на поверхности Si методом монокристаллического наращивания (рис. 4.34), а присоединяемые области имеют различные фазы, то они называются доменами противофазы APD. Вектор противофазы при этом $(0,0,1)a_0/4$. При этом, как правило, возникают своеобразные двумерные дефекты, так называемые домены противофазы. Граница APD содержит связи между идентичными видами атомов. На рис. 4.35 показаны границы скручивания APD на поверхности слоев InP на Si. Домены противофазы могут быть визуальным обнаружены при анизотропном травлении.



Рис. 4.34. Моноатомная ступенька на Si(001) поверхности и последующее последовательное формирование границы противофазы в InP (цинковой обманке)

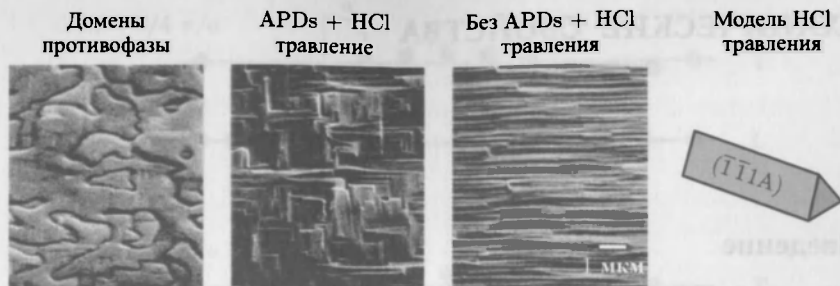


Рис. 4.35. Домены противофазы в InP на Si. Анизотропное травление InP в HCl выявляет А-плоскости. Картины травления слоев при наличии и в отсутствии доменов противофазы. Перепечатано с [253]

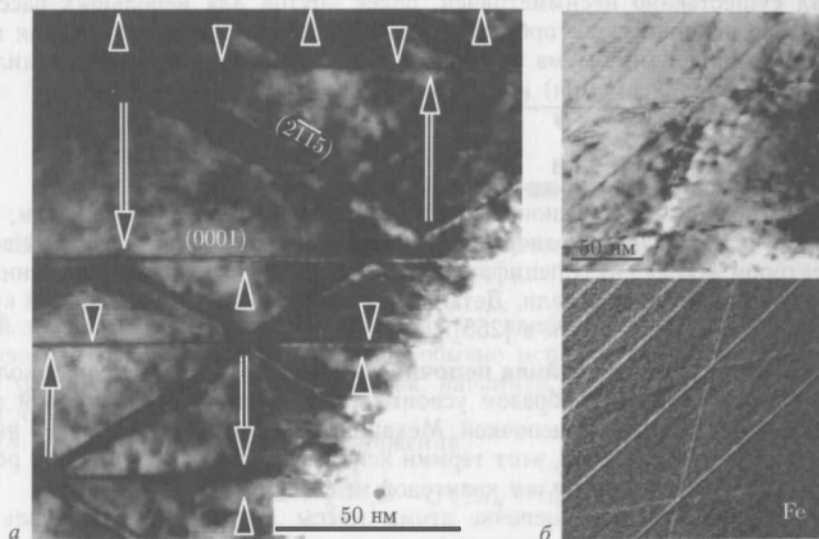


Рис. 4.36. *а* — ТЕМ-снимки инверсных доменов в ZnO, легированном железом ($\text{ZnO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 100 : 1$). Стрелки указывают на ориентацию оси *с* в соответствующих доменах. *б* — сверху: светлопольные ТЕМ-изображения, внизу: распределение железа, полученное в результате фильтрации изображения по энергии. Адаптировано из [254]

На рис. 4.36, *а* показаны инверсные домены ZnO, легированного железом. Между доменами направление *с*-оси обратное. Железо находится в основном в границах домена инверсии (IDB) (рис. 4.36, *б*) и играет важную роль в его образовании [252].

4.5. Разупорядочивание

Разупорядочивание — основной термин отклонения от идеальной структуры в микроскопическом масштабе. Примерами являются:

- Присутствие различных изотопов. Это вносит разброс в величины масс атомов и влияет, в основном, на фоновые свойства (см., например, рис. 8.19).
- Различия в характере распределения атомов по узлам решетки от полностью хаотичного до кластерноподобного.

5 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

5.1. Введение

Атомы, составляющие твердое тело, находятся в среднем положении, от которого они могут отклоняться, поскольку они упруго связаны. Типичный атомный потенциал взаимодействия выглядит, как показано на рис. 2.1. Атомы, таким образом, совершают колебательные движения, и твердое тело является упругим. Потенциал существенно несимметричен, более крутой для небольших расстояний из-за квантово-механического орбитального перекрытия. Тем не менее, для небольших амплитуд вокруг минимума принято приближение гармонического осциллятора (гармоническая аппроксимация).

5.2. Колебания решетки

Далее мы обсудим дисперсионные соотношения для колебаний решетки, то есть связь между частотой ν (или энергии $E = h\nu = \hbar\omega$) колебаний и длиной волны λ (или k -вектором $k = 2\pi/\lambda$). Специфика оптических и акустических колебаний будет рассмотрена в одномерной модели. Детальное изложение физики колебаний кристаллической решетки можно найти в [255].

5.2.1. Моноатомная линейная цепочка. Физические основы теории колебаний решетки можно наилучшим образом усвоить из рассмотрения одномерной модели, которая называется линейной цепочкой. Механические колебания мы будем называть фононами, хотя, строго говоря, этот термин используется при квантовании решеточных колебаний, согласно правилам квантовой механики.

В одноатомной линейной цепочке атомы массы M расположены вдоль линии (ось x) с периодом (константа решетки) a в позициях $x_{n_0} = na$. Она представляет собой одномерную решетку Бравэ. Зона Бриллюэна этой системы есть $[-\pi/a, \pi/a]$.

Атомы будут взаимодействовать с гармоническим потенциалом, то есть энергия пропорциональна смещению $u_n = x_n - x_{n_0}$ во второй степени. Общая потенциальная энергия системы в таком случае:

$$U = \frac{1}{2} C \sum_n (u_n - u_{n+1})^2. \quad (5.1)$$

Модель предполагает, что массивные точки связаны через идеальные, не имеющие массы пружины, с силовой постоянной C . Если $\phi(x)$ — энергия взаимодействия между двумя атомами как функция расстояния между ними x , то C задана как $C = \phi''(a)$. Гармоническое приближение правильно только для небольших смещений, то есть $u_n \ll a$. Смещение атомов может быть либо вдоль цепочки (продольная волна), либо перпендикулярно цепочке (поперечная волна), см. рис. 5.1. Отметим, что для этих двух типов волн силовая постоянная C не должна быть одинаковой.

Когда сумма в (5.1) имеет конечное количество членов ($n = 0, \dots, N-1$), должны быть учтены граничные условия. Обычно есть две возможности: либо атомы на границе фиксированы, то есть $u_0 = u_{N-1} = 0$, либо граничные условия периодические (Борн-Фон Карман), то есть $u_i = u_{N+i}$. Если $N \gg 1$, условия на границе не играют

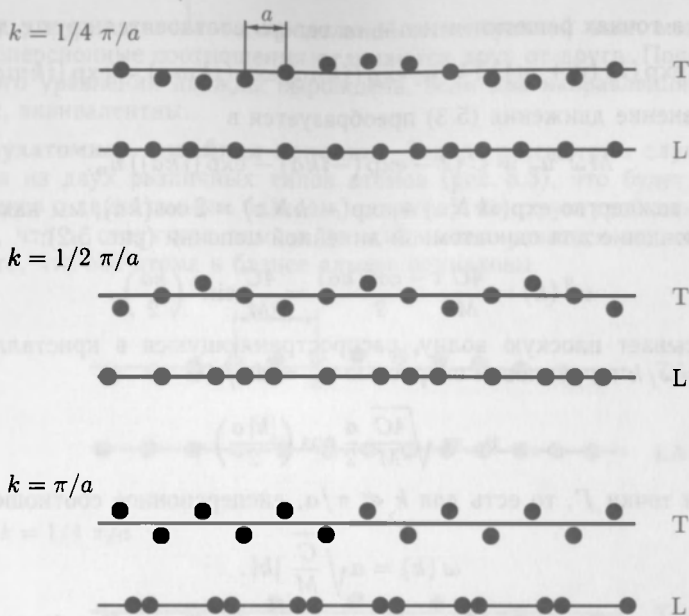


Рис. 5.1. Вид поперечных («Т») и («L») волн в линейной одноатомной цепочке для различных волновых векторов

никакой значимой роли и могут выбираться из наибольшего удобства дальнейших вычислений. В физике полупроводников обычно используются периодические граничные условия. Граничные эффекты, как, например, на поверхностях, будут потом рассмотрены отдельно.

Из (5.1) следует, что уравнения движения,

$$M\ddot{u}_n = F_n = -\frac{\partial U}{\partial u_n} = -C(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}), \quad (5.2)$$

которые будем решать, предполагая периодичность решений во времени (гармонические волны), т. е. $u_n(x, t) = u_n \exp(-i\omega t)$. Дифференцирование по времени дает $\ddot{u}_n = -\omega^2 u_n$,

$$M\omega^2 u_n = -C(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}). \quad (5.3)$$

Считая решение периодичным и в пространстве, то есть одномерной волной $u_n(x, t) = v_0 \exp[i(kx - \omega t)]$ с $x = na$, из периодического граничного условия $\exp(i k N a) = 1$ находим

$$k = \frac{2\pi n}{a N}, \quad n \in \mathbb{N}, \quad (5.4)$$

где n — любое целое число.

Важно, что когда k смещен на вектор обратной решетки, то есть $k' = k + 2\pi n/a$, решение для u_n остается неизменным. Это означает, что есть только N значений для k , отвечающих независимым решениям. Эти значения могут быть выбраны в интервале $k = -\pi/a, \dots, \pi/a$ так, чтобы k лежал в зоне Бриллюэна. В зоне Бриллюэна существует N значений k , расстояние между которыми составляет

$$\frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L}, \quad (5.5)$$

где L — длина рассматриваемой атомной цепочки.

Смещения в точках решетки n и $n + m$ теперь соотносятся друг с другом через

$$u_{n+m} = u_0 \exp(ik(n+m)a) = u_0 \exp(ikna) \exp(ikma) = \exp(ikma) u_n. \quad (5.6)$$

При этом уравнение движения (5.3) преобразуется в

$$M\omega^2 u_n = C(2 - \exp(-ika) - \exp(ika)) u_n. \quad (5.7)$$

Используя тождество $\exp(ikNa) + \exp(-ikNa) = 2 \cos(ka)$, мы находим дисперсионное соотношение для одноатомной линейной цепочки (рис. 5.2):

$$\omega^2(k) = \frac{4C}{M} \frac{1 - \cos(ka)}{2} = \frac{4C}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right). \quad (5.8)$$

Решение описывает плоскую волну, распространяющуюся в кристалле с фазовой скоростью $c = \omega/k$ и групповой скоростью $v_g = d\omega/dk$:

$$v_g = \sqrt{\frac{4C}{M}} \frac{a}{2} \cos\left(\frac{|k|a}{2}\right). \quad (5.9)$$

В окрестности точки Γ , то есть для $k \ll \pi/a$, дисперсионное соотношение линейно по k :

$$\omega(k) = a\sqrt{\frac{C}{M}} |k|. \quad (5.10)$$

Мы используем такие линейные соотношения для звуковых (а также для световых) волн. Фазовая и групповая скорости одинаковы и не зависят от k . Такие решения называются акустическими. Скорость звука в среде при этом $c_s = a\sqrt{C/M}$.

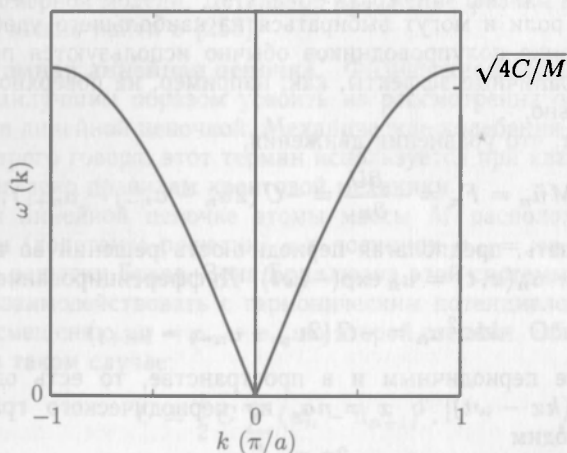


Рис. 5.2. Дисперсионное соотношение для одноатомной линейной цепочки

Для неомогенной среды характерным является то, что когда k приближается к границе зоны Бриллюэна, поведение волны изменяется. Для $k = \pi/a$ длина волны есть точно $\lambda = 2\pi/k = 2a$, отражая степень гранулированности среды. Максимум фононной частоты ω_m есть

$$\omega_m = \sqrt{\frac{4C}{M}}. \quad (5.11)$$

На границе зоны групповая скорость равна нулю, т.е. волна становится стоячей волной.

Поскольку упругие константы продольной и поперечной волн могут быть различными, дисперсионные соотношения отличаются друг от друга. Поперечная часть дисперсионного уравнения дважды вырождена, если два направления, перпендикулярные оси x , эквивалентны.

5.2.2. Двухатомная линейная цепочка. Теперь рассмотрим случай, когда система создана из двух различных типов атомов (рис. 5.3), что будет моделью для полупроводников с двухатомным базисом, например, со структурой цинковой обманки. Отметим, что и структура алмаза должна моделироваться таким же образом, несмотря на то, что оба атома в базисе алмаза одинаковы.

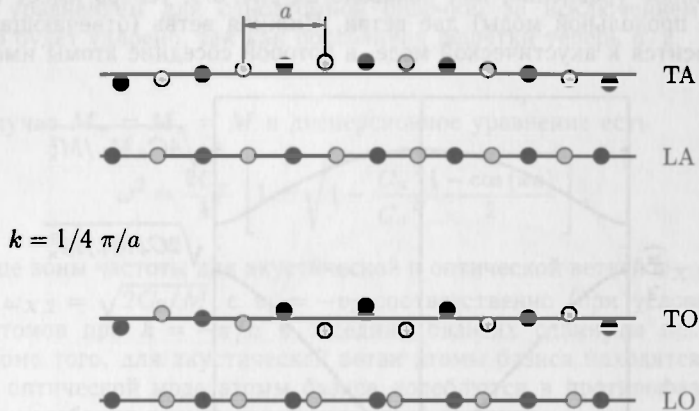


Рис. 5.3. Наглядный пример акустических и оптических волн в двухатомной линейной цепочке

Рассматриваемая цепочка состоит из чередующихся атомов типа 1 и 2 с относительным расстоянием $a/2$. Смещения двух атомов u_n^1 и u_n^2 принадлежат одному и тому же узлу решетки n . Атомы имеют массы M_1 и M_2 . Силовые постоянные C_1 (для 1-2 связи в пределах базиса) и C_2 (для связи 2-1 между различными базисами). Полная потенциальная энергия тогда задается как

$$U = \frac{1}{2} C_1 \sum_n (u_n^1 - u_n^2)^2 + \frac{1}{2} C_2 \sum_n (u_n^2 - u_{n+1}^1)^2. \quad (5.12)$$

Уравнения движения есть

$$M_1 \ddot{u}_n^1 = -C_1 (u_n^1 - u_n^2) - C_2 (u_n^1 - u_{n-1}^2), \quad (5.13a)$$

$$M_2 \ddot{u}_n^2 = -C_1 (u_n^2 - u_n^1) - C_2 (u_n^2 - u_{n+1}^1). \quad (5.13б)$$

Решения (5.13 а, б) ищем в виде плоских волн $u_n^1(x, t) = v_1 \exp[i(kna - \omega t)]$ и $u_n^2(x, t) = v_2 \exp[i(kna - \omega t)]$ с периодическими граничными условиями, что дает

$$0 = -M_1 \omega^2 v_1 + C_1 (v_1 - v_2) + C_2 (v_1 - \exp(-ika) v_2), \quad (5.14a)$$

$$0 = -M_2 \omega^2 v_2 + C_1 (v_2 - v_1) + C_2 (v_2 - \exp(ika) v_1). \quad (5.14б)$$

Эти уравнения для v_1 и v_2 могут иметь нетривиальные решения, если детерминант обращается в нуль, т. е.

$$0 = \begin{vmatrix} M_1 \omega^2 - (C_1 + C_2) & C_1 + e^{-ika} C_2 \\ C_1 + e^{ika} C_2 & M_2 \omega^2 - (C_1 + C_2) \end{vmatrix} = \\ = M_1 M_2 \omega^4 - (M_1 + M_2) (C_1 + C_2) \omega^2 + 2C_1 C_2 (1 - \cos(ka)). \quad (5.15)$$

Используя подстановку $C_+ = (C_1 + C_2)/2$, $C_x = \sqrt{C_1 C_2}$, арифметическое и геометрическое усреднение, и, аналогично, введя эффективные массы M_+ и M_x , получим

$$\omega^2(k) = \frac{2C_x}{\gamma M_x} \left[1 \pm \sqrt{1 - \gamma^2 \frac{1 - \cos(ka)}{2}} \right], \quad (5.16)$$

где

$$\gamma = \frac{C_x M_x}{C_+ M_+}. \quad (5.17)$$

Дисперсионное уравнение, как показано на рис. 5.4, теперь имеет (для каждой поперечной и продольной моды) две ветви. Нижняя ветвь (отвечающая знаку «-» в (5.16)) относится к акустической моде, в которой соседние атомы имеют близкую

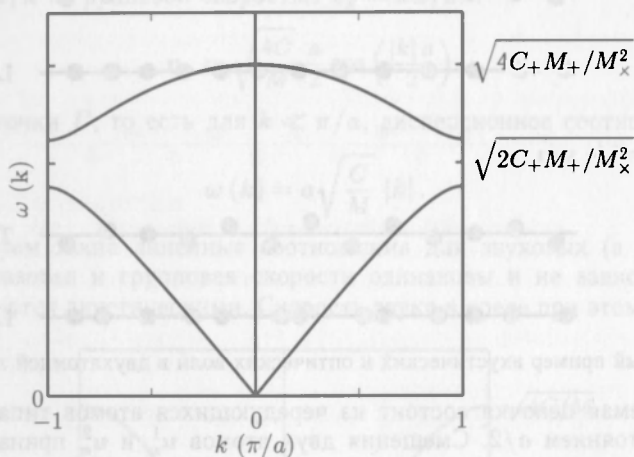


Рис. 5.4. Дисперсионное уравнение для двухатомной линейной цепочки с акустической (синий) и оптической (зеленый) ветвями

фазу (рис. 5.3). Для акустической моды $\omega = 0$ в точке Γ и частота увеличивается по направлению к границе зоны. Максимум фоновой частоты ω_m находится на верхней ветви (отвечающей знаку «+» (5.16)) в центре зоны

$$\omega_m = \sqrt{\frac{4C_x}{\gamma M_x}} = \sqrt{\frac{4C_+ M_+}{M_x^2}}. \quad (5.18)$$

В окрестности точки Γ дисперсия верхней ветви параболична с отрицательной кривизной

$$\omega(k) \cong \omega_m \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma a}{4} \right)^2 k^2 \right]. \quad (5.19)$$

Верхняя ветвь называется оптической модой (поскольку она может сильно взаимодействовать со светом, см. 9.7). В ней соседние атомы имеют противоположную фазу. Отметим, что в двухатомной цепочке существуют четыре типа различных колебаний, обозначаемых как ТА, LA, ТО, и LO. Обе ветви ТА и ТО вырождены.

На границе зоны (точка X) существует разрыв частоты. Центр разрыва есть

$$\bar{\omega}_X = \frac{\omega_m}{\sqrt{2}}, \quad (5.20)$$

а полная ширина этой щели

$$\Delta\omega_X - \omega_m \sqrt{1 - \gamma} = 2 \sqrt{\frac{C_+ M_+ - C_- M_-}{M_X^2}}. \quad (5.21)$$

Групповая скорость равна нулю для оптических и акустических фононов при $k = -\pi/a$, а для оптических фононов еще и в точке Γ .

Обычно более подробно рассматривают два случая: (i) атомы с одинаковой массой ($M = M_1 = M_2$) и различными силовыми постоянными и (ii) атомы с неодинаковыми массами и идентичными силовыми постоянными $C_1 = C_2 = C$. Для случая $C_1 = C_2$ и $M_1 = M_2$ $\gamma = 1$ и, следовательно, $\Delta\omega_X = 0$. Тогда дисперсионное уравнение совпадает с уравнением для одноатомной цепочки, за исключением того, что k пространство будет удвоено, так как постоянная решетки теперь $a/2$.

$$M_1 = M_2$$

В этом случае $M_+ = M_X = M$ и дисперсионное уравнение есть

$$\omega^2 = \frac{2C_+}{M} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{C_-^2}{C_+^2} \frac{1 - \cos(ka)}{2}} \right]. \quad (5.22)$$

На границе зоны частоты для акустической и оптической ветвей $\omega_{X,1} = \sqrt{2C_1/M}$ с $v_1 = v_2$ и $\omega_{X,2} = \sqrt{2C_2/M}$ с $v_1 = -v_2$ соответственно (при условии $C_2 > C_1$). Движения атомов при $k = -\pi/a$ в соседних базисах сдвинуты по фазе на 180 градусов. Кроме того, для акустической ветви атомы базиса находятся в фазе, в то время как в оптической моде атомы базиса колеблются в противофазе. Колебания выглядят как колебания только одной натянутой струны.

$$C_1 = C_2$$

В этом случае $C_+ = C_- = C$, а дисперсионное уравнение

$$\omega^2 = \frac{2CM_+}{M_X^2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{M_-^2}{M_+^2} \frac{1 - \cos(ka)}{2}} \right]. \quad (5.23)$$

На границе зоны частоты акустических и оптических ветвей $\omega_{X,1} = \sqrt{2C_1/M}$ с $v_2 = 0$ и $\omega_{X,2} = \sqrt{2C_2/M}$ с $v_1 = 0$ соответственно (при условии $M_2 < M_1$). В колебании при $k = -\pi/a$ только один тип атомов действительно осциллирует, а другой не движется. Вблизи точки Γ атомы находятся в фазе для акустической ветви, т. е. $v_1 = v_2$. Для оптической ветви частота в точке Γ — $\omega = \sqrt{2C/M_r}$ с приведенной массой $M_r = M_1^{-1} + M_2^{-1} = 2M_+/M_X^2$, а отношение амплитуд задается отношением для масс $v_2 = -(M_1/M_2)v_1$, т. е. более тяжелые массы имеют меньшую амплитуду.

5.2.3. Колебания решетки в трехмерном кристалле. Когда вычисления выполняются для трехмерного кристалла с одноатомным базисом, имеются $3N$ уравнений движения. Они преобразуются к нормальным координатам и представляют 3 акустических ветви (одна LA и две TA фононные моды) дисперсионного уравнения. В кристалле с базисом из p атомов есть также три акустических ветви и $3(p-1)$ оптических ветви. Для двухатомных кристаллов (таких как цинковая обманка) есть три оптических фононных ветви (одна LO и две TO фононные моды). Полное число мод есть $3p$. Дисперсия $\omega(\mathbf{k})$ теперь вычисляется для всех направлений \mathbf{k} .

На рис. 5.5 и рис. 5.6 дисперсия фононов в кремнии и GaAs показана вдоль особых линий в зоне Бриллюэна. (см. рис. 3.31, б). Основная разница состоит в следующем: (i) вырождение акустической и оптической ветвей в точке X для

полупроводников IV-группы выше по сравнению с полупроводниками III-V-группы из-за различия масс составляющих их элементов; (ii) вырождение энергий ЛО- и ТО-мод в точке Γ полупроводников IV-группы выше по сравнению с полупроводниками III-V-группы из-за ионного характера связей и наличия макроскопических электрических полей, возникающих вследствие наличия длинноволновых фононов с ЛО-модой (см. раздел 5.2.8).

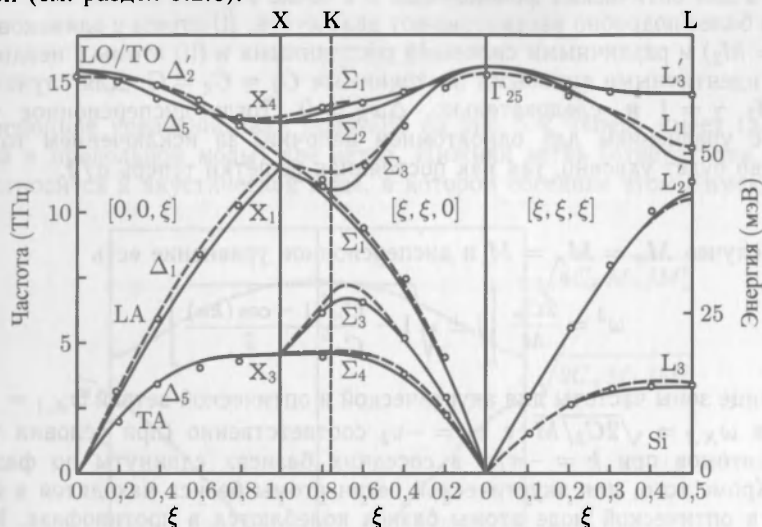


Рис. 5.5. Фононная дисперсия в Si, экспериментальные данные и теория (сплошные линии — модель зарядовой связи, пунктирная линия — модель валентных силовых полей). Приведено из [192]

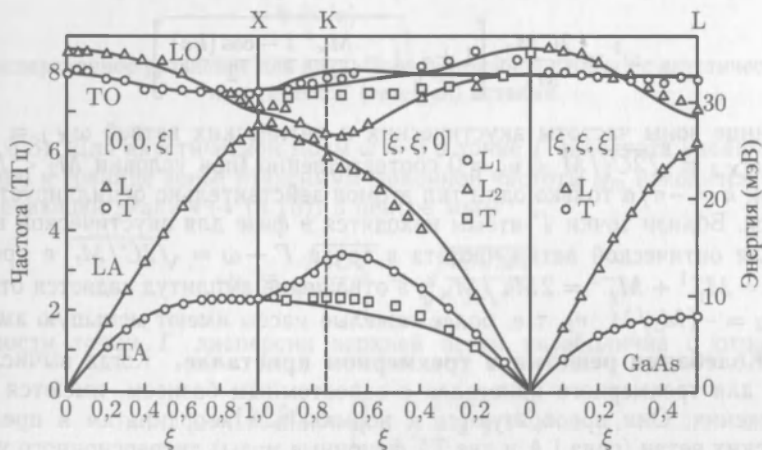


Рис. 5.6. Дисперсия фононов в GaAs, экспериментальные данные и теория (сплошная линия, 14-параметрическая оболочечная модель). «L» и «T» указывают на продольную и поперечную моды соответственно. «I» и «II» (вдоль $[\zeta, \zeta, 0]$) есть моды, чья поляризации находятся в плоскостях $(1, \bar{1}, 0)$. Приведено из [256]

Заметим, что вырождение ТА-фононов выше для $\langle 110 \rangle$ направления (Σ) потому, что два поперечных направления $\langle 001 \rangle$ и $\langle \bar{1}10 \rangle$ не эквивалентны. В кристаллах

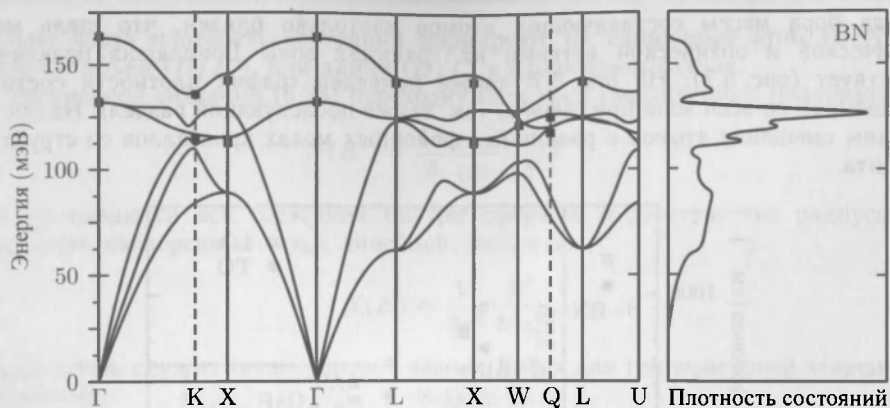


Рис. 5.7. Дисперсия фононов в BN (левый рисунок), экспериментальные данные (символы) и теоретическая зависимость (линии). На правом рисунке показана плотность состояний. Приведено из [257]

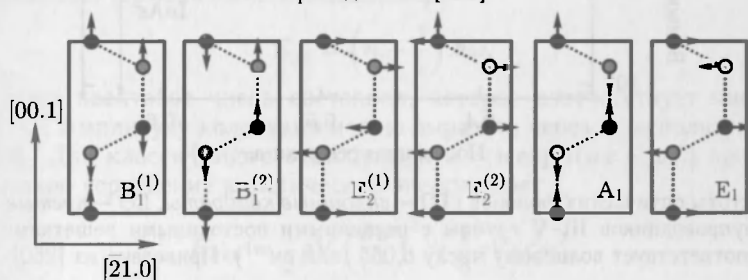


Рис. 5.8. Распределение атомов для различных фононных мод в кристаллах типа вюрцита. Приведено из [258]

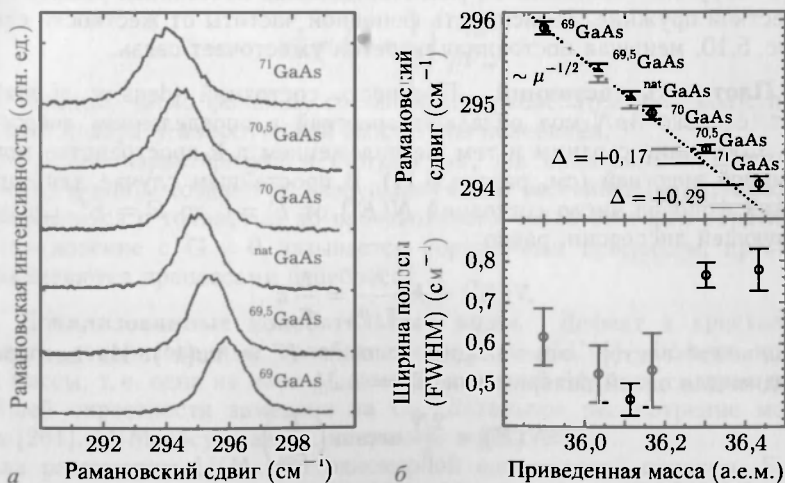


Рис. 5.9. *а* — рамановский спектр GaAs с различным изотопным составом. *б* — энергия оптических фононов в GaAs с различным изотопным составом [определенным по рамановским спектрам, показанным в (*а*)]. Перепечатано с разрешения [259], ©1999 APS

нитрида бора массы составляющих атомов настолько близки, что щель между акустической и оптической ветвями на границах зоны Бриллюэна практически отсутствует (рис. 5.7). На рис. 5.7. также приведен график плотности состояний (усредненной по всей зоне Бриллюэна) (см. также последующий раздел). На рис. 5.8. показаны смещения атомов в различных фоновых модах кристаллов со структурой юртцита.

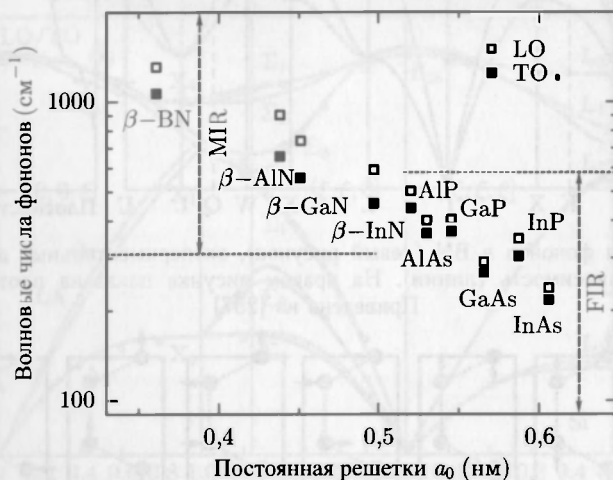


Рис. 5.10. Частоты оптических фононов (ТО — сплошные квадраты, LO — пустые квадраты) для ряда полупроводников III-V группы с различными постоянными решетками a_0 . 1 МэВ соответствует волновому числу 8,065 (или см^{-1}). Приведено из [260]

Зависимость фононной частоты от массы атомов ($\propto M^{-1/2}$) можно проиллюстрировать изотопическим эффектом в GaAs (рис. 5.9). Зависимость фононной частоты от жесткости пружины показана на рис. 5.8; меньшая постоянная решетки приводит к более жесткой пружине. Зависимость фононной частоты от жесткости связи показана на рис. 5.10, меньшая постоянная решетки ужесточает связь.

5.2.4. Плотность состояний. Плотность состояний (density of state, DOS) показывает, сколько $3pN$ -мод обладают энергией в определенном энергетическом интервале. Состояния с одним и тем же положением в \mathbf{k} -пространстве могут обладать различной энергией (см. раздел 6.11). В простейшем случае для одномерных акустических фононов число состояний $N(E')$ от $E = 0$ до $E = E'$, следующее из соответствующей дисперсии, равно

$$N(E') = k' \frac{N}{\pi/a} = \frac{L}{\pi} k', \quad (5.24)$$

где k' — волновой вектор, отвечающий условию $E' = \hbar\omega(k')$. Из дисперсии (5.8) легко находим для одной поляризации $E_m - \hbar\omega_m$

$$N(E) = \frac{2N}{\pi} \arcsin\left(\frac{E}{E_m}\right). \quad (5.25)$$

Отсюда для DOS $D(E)$

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{2N}{\pi E_m} \frac{1}{\sqrt{1 - (E/E_m)^2}}. \quad (5.26)$$

Довольно часто плотность состояний нормируют на единичный атом (D/N) или единичный объем (D/L^3), или длину (D/L) в одномерном случае.

В трехмерной ситуации (5.24) переходит (для трех вырожденных поляризаций) в

$$N(E') = \frac{4\pi}{3} \frac{3}{(2\pi/L)^3} k'^3. \quad (5.27)$$

Здесь учитываются все состояния внутри сферы в k -пространстве радиусом k' . Предполагая дисперсию $\omega = v_s k$ линейной, получим:

$$N(E) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3 v_s^3}. \quad (5.28)$$

Это выражение служит также основой закона Дебая для температурной зависимости теплоемкости.

5.2.5. Фононы. Фононы — это квантованные квазичастицы решеточных колебаний (нормальных мод). Энергия фононов может принимать дискретные значения энергии колебания гармонического осциллятора

$$E_{ph} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad (5.29)$$

где n означает квантовое число состояния, которое соответствует числу квантов с энергией $\hbar\omega$. Амплитуду колебания можно выразить через n , используя следующее рассуждение. Для классического осциллятора $u = u \exp[i(kx - \omega t)]$ пространственное и временное усреднение кинетической энергии дает

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \rho V \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 = \frac{1}{8} \rho V \omega^2 u_0^2, \quad (5.30)$$

где ρ — плотность, а V — объем (однородной) среды. Энергия осциллятора делится пополам между кинетической и потенциальной энергиями. Полагая поэтому $2E_{kin} = E_{ph}$ и сравнивая (5.29) и (5.30), найдем

$$u_0^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{4\hbar}{\rho V \omega}. \quad (5.31)$$

Таким образом, число фононов, составляющих колебательную моду, прямо пропорционально квадрату классической амплитуды колебания.

Фононы также характеризует и импульс $\hbar\mathbf{k}$, так называемый кристаллический момент. Когда фононы создаются, разрушаются или рассеиваются, кристаллический момент сохраняется с точностью до произвольного числа векторов обратной решетки \mathbf{G} . Столкновение с $\mathbf{G} = 0$ называется нормальным процессом, другие случаи ($\mathbf{G} \neq 0$) называются процессами перебрса.

5.2.6. Локализованные колебательные моды. Дефект в кристалле может индуцировать локализованные колебательные моды (LVM). Дефект может быть дефектом массы, т. е. одна из масс M замещена массой M_d , или силовая постоянная в ближайшей окрестности заменена на C_d . Детальное рассмотрение может быть найдено в [261]. LVM обсуждается, например, в [262–264].

Сначала рассмотрим LVM для одномерной одноатомной цепочки. Если масса в точке решетки $i = 0$ замещена массой $M_d = M + \Delta M$ ($\epsilon_M = \Delta M/M$), то смещения задаются выражением $u_i = A K^{|i|}$, где A — амплитуда смещений в идеальной цепочке соседних атомов $i \neq 0$

$$K = -\frac{i + \epsilon_M}{1 - \epsilon_M}, \quad (5.32)$$

а фононная частота дефекта

$$\omega_d = \omega_m \sqrt{\frac{1}{1 - \epsilon_M^2}}. \quad (5.33)$$

Отсюда следует, что локальные колебания действительной частоты возможны при $|\epsilon_M| < 1$. При этом ω_d превышает максимальную частоту значения объемных мод $\omega_m = \sqrt{4C/M}$ (5.11). Для $\epsilon_M < 0$, т. е. когда дефектная масса меньше, чем масса основных атомов, K отрицательно и $|K| < 1$. Таким образом, смещение близлежащих атомов может быть записано как

$$u_i \propto (-|K|)^{|i|} = (-1)^{|i|} \exp(+|i| \log |K|). \quad (5.34)$$

Это выражение описывает затухания амплитуд рассматриваемой локальной колебательной моды. Отметим, что для дефектов с маленькой массой $M_d \ll M$ (5.33) приближается к $\omega_d = \sqrt{4C/M_d}$.

Это приближение называется одноосцилляторной моделью. Поскольку типичная пространственная протяженность моды в модели локализованных мод составляет несколько постоянных решетки, картина LVM остается корректной для концентрации примеси до $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

При более высоких концентрациях должна быть привлечена концепция модели сплава (см. раздел 5.2.7).

Для примесей замещения третьей или пятой группы в полупроводниках четвертой группы изменения силовых постоянных (рассмотрено ниже) могут в некоторых пределах не приниматься во внимание. Для кремния ($M = 28$) и германия ($M = 73$) эффект от различных замещений показан на рис. 5.11.

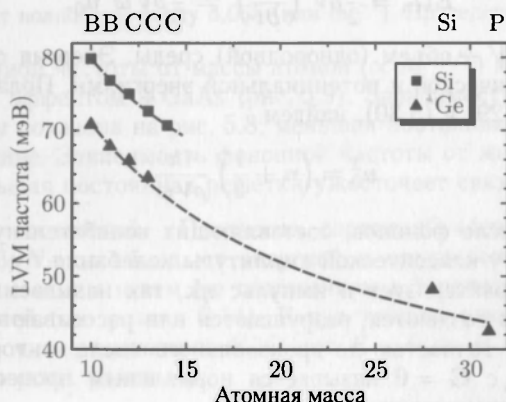


Рис. 5.11. Энергия локальных колебательных мод в Si и Ge. Экспериментальные величины при $T = 300 \text{ K}$ (B в Ge: $T = 80 \text{ K}$) взяты из [261] и из [265] (C в Ge). Пунктирной линией представлена зависимость от массы, соответствующая (5.33) и приведенная к экспериментальной частоте $^{10}\text{B LVM}$

Теперь, дополнив рассмотренную ситуацию различием силовых констант, будем считать, что силовые постоянные слева и справа от дефекта можно заменить на $C_d = C + \Delta C$ ($\epsilon_C = \Delta C/C$), а в выражении для смещений атомов $u_i = AK^{|i|}$ будем считать коэффициент K равным

$$K = -\frac{(1 + \epsilon_M)(1 + \epsilon_C)}{1 - \epsilon_M - 2\epsilon_C}. \quad (5.35)$$

Экспоненциальное уменьшение LVM амплитуды происходит при отрицательных K , что с уверенностью происходит при $\epsilon_M + 2\epsilon_C < 0$ ($\epsilon_M > -1$ и $\epsilon_C > -1$). Частота локальной моды дефекта задается формулой

$$\omega_d = \omega_m \sqrt{\frac{(1 + \epsilon_C)(2 + \epsilon_C(3 + \epsilon_M))}{2(1 + \epsilon_M)(2\epsilon_C + 1 - \epsilon_M)}}. \quad (5.36)$$

Отметим, что для $\epsilon_C = 0$, (5.35) и (5.36) переходят в (5.32) и (5.33). Для данного дефекта массы изменение частоты с ΔC (в линейном приближении), т. е. когда $\epsilon_C \ll 1$, получим, дифференцируя (5.36)

$$\frac{\partial \omega_d(\epsilon_M, \epsilon_C)}{\partial \epsilon_C} = \frac{1 - 4\epsilon_M - \epsilon_M^2}{4(1 - \epsilon_M)\sqrt{1 - \epsilon_M^2}} \epsilon_C. \quad (5.37)$$

Предположение о линейности нарушается при $\epsilon_M \rightarrow -1$, где (5.37) расходится. Для ϵ_M между $-0,968$ и 0 линейный коэффициент меняется в диапазоне от 2 до $1/4$. Большая силовая постоянная ($\epsilon_C > 0$) увеличивает LVM-частоту дефекта, как и должно быть для упругой пружины.

В бинарных системах ситуация несколько сложнее. Полагаем, что и в этом случае силовые постоянные остаются теми же, и только масса замещенного атома M_d отличается от массы основных атомов M_1 и M_2 ($M_1 < M_2$). Замещение тяжелого атома легким создает LVM выше оптической ветви для $M_d < M_2$. Дополнительно возникает уровень в щели между оптической и акустической ветвями. Такая LVM называется щелевой модой. Замещение более легкого атома бинарной системы индуцирует LVM выше оптической ветви для $M_d < M_1$. Щелевая мода индуцируется для $M_d > M_1$. Ситуация для GaP изображена на рис. 5.12. LVM в GaAs рассмотрены в [262].

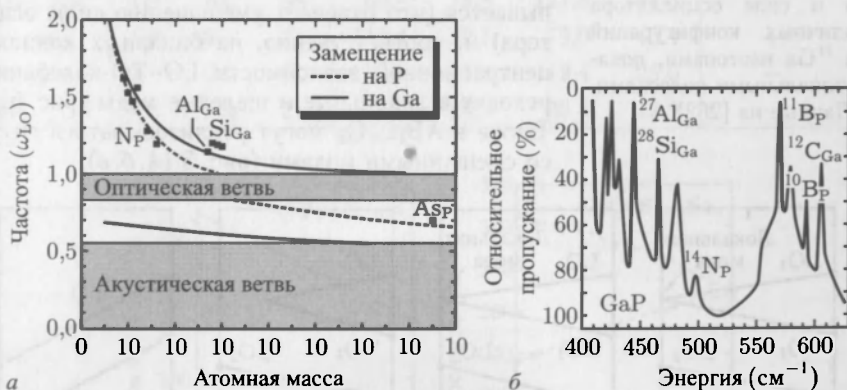


Рис. 5.12. *a* — численное моделирование линейной цепочечной модели для GaP ($M_1 = 31$, $M_2 = 70$). Энергия локальных колебательных мод (пунктирная (сплошная) линия): замещение на P атома Ga в единицах оптической фононной частоты при Γ ($\omega_m = 5,4 \text{ МэВ}$). Серые области соответствуют зонам акустических и оптических фононов. Сплошные прямоугольники есть экспериментальные данные (из [101]), приведенные к теоретическим кривым для $^{27}\text{AlGa}$ LVM-частоты. *б* — различные спектры пропускания GaP структуры (N-легированный слой на Zn-легированной подложке) по сравнению с чистым кристаллом. ($T = 77 \text{ К}$). Данные из [106]

Энергия локальной колебательной моды чувствительна к изотопным отклонениям масс окружающих атомов. На рис. 5.13 показан спектр высокого разрешения ($0,03 \text{ см}^{-1}$) для ^{12}CAs LVM в GaAs вместе с моделированием теоретического результата. Положения различных теоретических пиков даны вертикальными черточками,

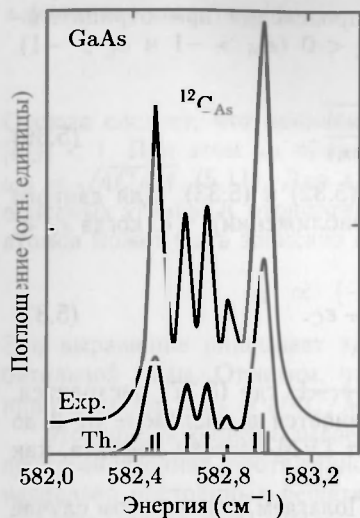


Рис. 5.13. Экспериментальный (Екр., $T = 4,2\text{ K}$, разрешение $0,03\text{ cm}^{-1}$) и теоретический (Th., искусственное уширение Лоренца) инфракрасный спектр LVM ^{12}CAs в GaAs. Теоретические результаты, соответствующие положению и силе осциллятора для различных конфигураций с ^{69}Ga и ^{71}Ga изотопами, показаны вертикальными полосками. Данные из [262]

их высота характеризует силу осциллятора. Пять экспериментальных пиков, очевидно, происходят из девяти различных переходов. Атом C может иметь пять различных окружений (см. табл. 3.7) с четырьмя соседями ^{69}Ga или ^{71}Ga . Природная изотопная смесь есть «сплав» $^{69}\text{Ga}_x^{71}\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с $x = 0,605$. Конфигурации с T_d симметрией дают симметричный вклад по одному пику каждый: нижний (^{71}Ga окружение) и высший (^{69}Ga окружение) по энергии переходов. Конфигурации с C_{3v} и C_{2v} дают симметричный вклад каждая с 2 и 3 невырожденными модами соответственно. Колебания примесных комплексов рассматриваются в [267].

5.2.7. Фононы в сплавах. Ясно, что в тройных соединениях типа $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ частоты фононов будут зависеть от тройного состава. Как мы уже видели, для бинарных AB и AC материалов существуют TO- и LO-частоты. Простейшее поведение сплава есть одномодовое (рис. 5.14, *г*), где частота моды меняется непрерывно (и приблизительно линейно) с изменением состава. При этом сила осциллятора (LO-TO-расщепление, (9.64)) остается приблизительно постоянной. Во многих случаях наблюдается двухмодовое поведение, когда щель LO-TO захлопывается (что отвечает уменьшению силы осциллятора) и, соответственно, на бинарных концах концентрационной зависимости LO-TO-колебания переходят в локальные и щелевые моды (рис. 5.14, *а*). Также в $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ могут реализовываться ситуации со смешанными модами (рис. 5.14, *б, в*).

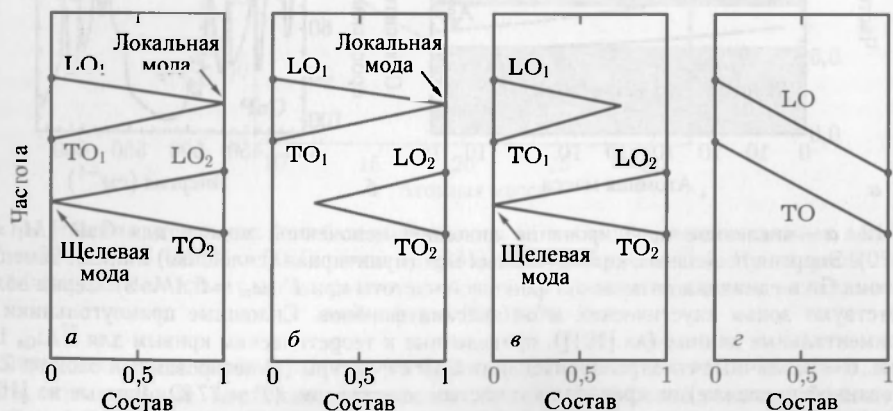


Рис. 5.14. Схематическое поведение фононных мод в сплаве: *а* — двухмодовое поведение с щелевой модой и локальной модой, *б, в* — смешанной модой; *б* — с разрешенной только локальной модой, *в* — только щелевой модой; *г* — одномодовое поведение в случае запрета на локальную или щелевую моды

Не ограничивая общности рассмотрения, будем считать, что $M_B < M_C$ в совокупности масс M_A, M_B, M_C . Тогда, повторяя рассуждения предыдущего раздела 5.2.6 о щелевых и LVM-модах, можно заключить, что условием двухмодового поведения служит неравенство

$$M_B < M_A, M_C. \quad (5.38)$$

При этом колебания атома В отвечают LVM локальным колебаниям в матрице АС, а колебания атома С — щелевой моде в матрице АВ. Однако имеются исключения из этого правила, например, $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}$ хотя и удовлетворяет условию (5.38), но демонстрирует одномодовые спектры оптических колебаний. Согласно более продвинутой теоретической модели (REI-хаотических изомещений)¹⁾ для двухмодового характера спектра, необходимо выполнение чуть более жесткого условия [268.]

$$M_B < \mu_{AC} = \frac{M_A M_C}{M_A + M_C} < M_A, M_C. \quad (5.39)$$

Детали вывода (5.39) можно найти в [269]. Если условие (5.39) не выполняется, спектр оптических колебаний тройного соединения одномодовый. В качестве примеров в табл. 5.1 приведены массы компонент ряда тройных соединений, а на рис. 5.15

Таблица 5.1

Атомные массы компонентов различных тройных составов; μ_{AC} по (5.39); выполнение условия (5.39) («+»: выполняется, «-»: не выполняется); экспериментальное поведение мод («2»: двухмодовое, «1»: одномодовое)

Сплав	A	B	C	M_A	M_B	M_C	μ_{AC}	результат	моды
$\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$	Ga	P	As	69,7	31,0	74,9	36,1	+	2
$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	Ga	As	Sb	69,7	74,9	121,8	44,3	-	1
$\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$	Cd	S	Se	112,4	32,1	79,0	46,4	+	2
$\text{CdZn}_{1-x}\text{S}$	S	Zn	Cd	32,1	65,4	112,4	25,0	-	1
$\text{MgZn}_{1-x}\text{O}$	O	Mg	Zn	16,0	24,3	65,4	12,9	-	1

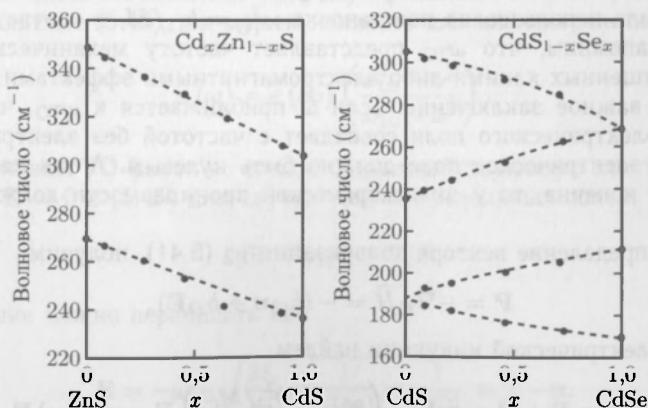


Рис. 5.15. Энергии фонона для $\text{Cd}_x\text{CdZn}_{1-x}\text{S}$ и $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ как функции состава сплава. Экспериментальные данные (сплошные кружки) из [268], пунктирные линии проведены на глаз

¹⁾ Хаотических элементарных изомещений.

экспериментальные зависимости фононных частот от состава. В табл. 5.1 приведены массы и для составов $\text{GaP}_{1-x}\text{As}_x$ ($\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$), также демонстрирующих двух- и одномодовый характер спектра колебаний.

5.2.8. Генерация электрического поля оптическими фононами. В оптических фононах соседние атомы колеблются в противоположных фазах. Если связь имеет (хотя бы частично) ионный характер, это приводит к временной зависимости поляризации и далее к появлению макроскопического электрического поля. Это дополнительное поле будет влиять на фононные частоты, полученные в чисто механическом приближении. Рассмотрим далее ситуацию, когда $k \approx 0$. Частота фонона для ТО- и ЛО-колебаний определяется формулой

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{2C}{M_r}}, \quad (5.40)$$

где M_r — приведенная масса (см. раздел 5.2.3). Пусть \mathbf{u} есть относительное смещение $\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2$ двух атомов в двухатомном базисе. Гамильтониан взаимодействия с электрическим полем \mathbf{E} (которое самосогласованно будет вычислено далее) в длинноволновом приближении определяется как [270]:

$$\hat{H}(\mathbf{p}, \mathbf{u}) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_r} \mathbf{p}^2 + b_{11} \mathbf{u}^2 + 2b_{12} \mathbf{u} \cdot \mathbf{E} + b_{22} \mathbf{E}^2 \right). \quad (5.41)$$

Здесь первый член — кинетическая энергия (\mathbf{p} соответствует моменту относительного движения атомов 1 и 2, $\mathbf{p} = M_r \dot{\mathbf{u}}$), второй — потенциальная энергия, третий — дипольное взаимодействие и четвертый — энергия электрического поля. Для решений типа плоской волны $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$ ($\ddot{\mathbf{u}} = -\omega^2 \mathbf{u}$) гамильтониан (5.41) дает уравнение движения

$$M_r \omega^2 \mathbf{u} = b_{11} \mathbf{u} + b_{12} \mathbf{E}. \quad (5.42)$$

Отсюда для электрического поля получим

$$\mathbf{E} = (\omega^2 - \omega_{\text{TO}}^2) \frac{M_r}{b_{12}} \mathbf{u}. \quad (5.43)$$

При этом была использована подстановка $\omega_{\text{TO}}^2 = b_{11}/M_r$ в соответствии с (5.40) и $b_{11} = 2C$. Напомним, что ω_{TO} представляет частоту механических колебаний атомов, невозмущенных какими-либо электромагнитными эффектами. Уже из (5.43) можно сделать важное заключение: если ω приближается к ω_{TO} , частота колебаний с учетом электрического поля совпадает с частотой без электрического поля. Следовательно, электрическое поле должно быть нулевым. А так как поляризация $\mathbf{P} = (\epsilon - 1)\epsilon_0 \mathbf{E}$ конечна, то у диэлектрической проницаемости должна возникнуть расходимость.

Используя определение вектора поляризации из (5.41), получим

$$\mathbf{P} = -\nabla_{\mathbf{E}} \hat{H} = -(b_{12} \mathbf{u} + b_{22} \mathbf{E}), \quad (5.44)$$

а для вектора электрической индукции найдем

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} - \left(b_{22} - \frac{b_{12}^2/M_r}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2} \right) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}. \quad (5.45)$$

Это дает искомую формулу для диэлектрической постоянной

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_{\text{TO}})^2}. \quad (5.46)$$

Здесь $\epsilon(\infty) = 1 - b_{22}/\epsilon_0$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, а $\epsilon(0) = \epsilon(\infty) + b_{12}^2/(b_{11}\epsilon_0)$ — статическая диэлектрическая проницаемость. Частотная зависимость (5.46) показана на рис. 5.16.

Из уравнения Максвелла $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ (при нулевом свободном заряде) получаем соотношение

$$\epsilon_0 \epsilon(\omega) \nabla \cdot \mathbf{E} = 0. \quad (5.47)$$

Таким образом, или $\epsilon(\omega) = 0$, или $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$, когда вектор \mathbf{u} перпендикулярен вектору \mathbf{k} . В последнем случае имеем ТО-фнон. Пренебрегая эффектами переброса, а также используя $\nabla \times \mathbf{E} = 0$, находим что $\mathbf{E} = 0$ и, следовательно, $\omega = \omega_{\text{ТО}}$, что подтверждает наше заключение. Частота, соответствующая условию $\epsilon(\omega) = 0$, обозначается $\omega_{\text{ЛО}}$ и находится из соотношения Лиддена–Сакса–Тейлора (LST)

$$\frac{\omega_{\text{ЛО}}^2}{\omega_{\text{ТО}}^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)}. \quad (5.48)$$

Это соотношение считается достаточно разумным для оптически изотропных, гетерополярных материалов с двумя атомами в базисе, таких как NaI и GaAs. Так как при высоких частотах, т. е. $\omega \gg \omega_{\text{ТО}}$, атомы поляризуются только индивидуально, а при низких частотах в поляризации проявляется и взаимодействие соседних атомов, то $\epsilon(0) > \epsilon(\infty)$ и, следовательно, $\omega_{\text{ЛО}} > \omega_{\text{ТО}}$. Для GaAs соотношение этих двух фоновых энергий равно 1,07. Используя LST-соотношение (5.48), мы можем написать для диэлектрической постоянной

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \left(\frac{\omega_{\text{ЛО}}^2 - \omega^2}{\omega_{\text{ТО}}^2 - \omega^2} \right). \quad (5.49)$$

Длинноволновый ТО-фнон не создает дальнедействующего электрического поля. Используя $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ и (5.45) для случая только продольных полей, получаем

$$\epsilon_0 \mathbf{E} = b_{12} \mathbf{u} + b_{22} \mathbf{E}. \quad (5.50)$$

Это соотношение можно переписать как

$$\mathbf{E} = -\omega_{\text{ЛО}} \sqrt{\frac{M_1}{\epsilon_0}} \sqrt{\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)}} \mathbf{u} \propto -\mathbf{u}. \quad (5.51)$$

Таким образом, длинноволновый ЛО-фнон создает дальнедействующее электрическое поле, препятствующее смещению ионов и, следовательно, представляющее дополнительную возвращающую силу. Этот эффект также согласуется с тем фактом, что $\omega_{\text{ЛО}} > \omega_{\text{ТО}}$.

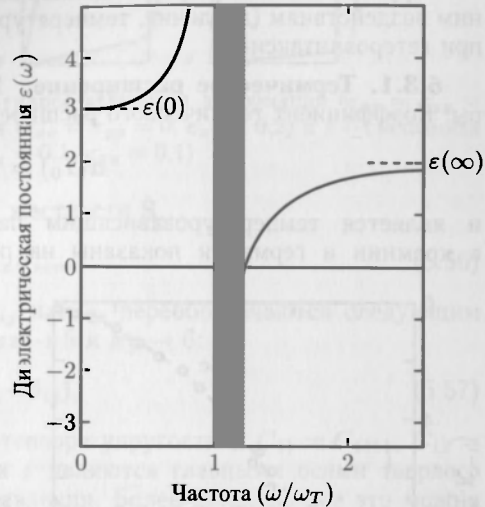


Рис. 5.16. Зависимость диэлектрической постоянной от частоты в соответствии с (5.46) для $\epsilon(0) = 3$ и $\epsilon(\infty) = 2$ (без затухания). Серая область показывает диапазон отрицательных значений ϵ

5.3. Упругость

Упругие свойства полупроводников важны, когда полупроводник подвержен внешним воздействиям (давление, температура), или при решеточном несоответствии, или при гетероэпитаксии.

5.3.1. Термическое расширение. Постоянные решетки зависят от температуры. Коэффициент термического расширения определяется как

$$\alpha(T_0) = \left. \frac{\partial a_0(T)}{\partial T} \right|_{T=T_0} \quad (5.52)$$

и является температурозависимым параметром. Температурные зависимости α в кремнии и германии показаны на рис. 5.17, где α примерно пропорциональна теплоемкости (C_V) за исключением области низких температур. Отрицательные значения α обусловлены отрицательностью параметров Грюнайзена [271]. Термическое расширение, обусловленное ангармонизмом колебаний решетки, подробно рассматривается в [255].

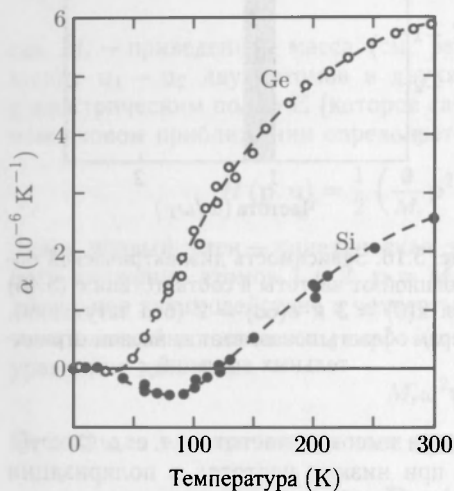


Рис. 5.17. Линейный коэффициент термического расширения в кремнии (сплошные кружки) и германии (пустые кружки). Приведено из [271] на основании экспериментальных данных из различных источников

метрией число независимых констант уменьшается до трех. При этом замены $k \leftrightarrow l$ и $m \leftrightarrow n$ не имеют значения, а тензор упругости можно записать, используя только шесть индексов деформации (xx, yy, zz, yz, xz , and xy). Компоненты вектора деформации ε_{ij} симметричны в соответствии с определением

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (5.54)$$

Деформации ε_{xx} направлены вдоль главных осей кристалла (рис. 5.18). Напряжения¹⁾ σ_{kl} связаны с деформациями тензорами упругости

$$\sigma_{kl} = C_{klmn} \varepsilon_{mn}. \quad (5.55)$$

¹⁾ Напряжение — это сила, действующая на единицу площади, и имеет размерность давления.

5.3.2. Напряжения и деформации.

В этом разделе излагаются основы классической теории упругости [272]. В ней твердое тело рассматривается как непрерывная среда (кусочно-гомогенная) и вводится так называемый вектор смещения в виде непрерывной функции $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ пространственных координат.

Когда пространственные изменения σ_{ij} от \mathbf{u} малы, упругая энергия может быть записана как

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{\partial u_i}{\partial x_k} C_{klmn} \frac{\partial u_n}{\partial x_m} d^3\mathbf{r}, \quad (5.53)$$

где C_{klmn} — тензор (макроскопический) коэффициентов упругости. В общем случае 21 компонента этого тензора могут быть независимы. Для кристалла с кубической сим-

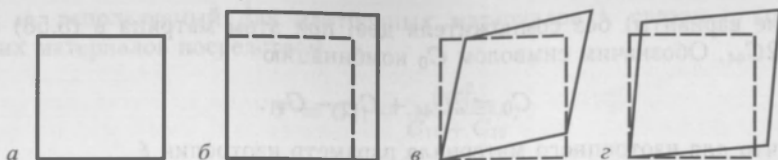


Рис. 5.18. Деформация квадрата (а). б — чистая гидростатическая деформация ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0,2$, $\varepsilon_{xy} = 0$), в — чистая сдвиговая деформация ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0$, $\varepsilon_{xy} = 0,2$) и г — смешанная деформация ($\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0,1$, $\varepsilon_{xy} = 0,1$)

В обратном соотношении фигурирует тензор жесткости S .

$$\varepsilon_{kl} = S_{klmn} \sigma_{mn}. \quad (5.56)$$

Как правило, компоненты деформаций e_{ij} или e_i переобозначаются следующим образом: $xx \rightarrow 1$, $yy \rightarrow 2$, $zz \rightarrow 3$, $yz \rightarrow 4$, $xz \rightarrow 5$ и $xy \rightarrow 6$:

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} (2 - \delta_{ij}). \quad (5.57)$$

При этом $\sigma_m = C_{mn} e_n$ с компонентами тензора упругости и $C_{11} = C_{1111}$, $C_{12} = C_{1122}$ и $C_{44} = C_{1212}$. Направления x , y , и z являются главными осями твердого тела кубической симметрии, т. е. $\langle 100 \rangle$ направления. Более детально все это можно записать в виде:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix}. \quad (5.58)$$

Значения постоянных упругости для некоторых типичных полупроводников даны в табл. 5.2. Обратное соотношение задано матрицей:

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \quad (5.59)$$

с коэффициентами жесткости в этих обозначениях:

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \quad (5.60a)$$

$$S_{12} = \frac{C_{12}}{-C_{11}^2 - C_{11}C_{12} + 2C_{12}^2}, \quad (5.60б)$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}}. \quad (5.60в)$$

Следует подчеркнуть, что в этом общепринятом варианте записи (называемом инженерным) $e_1 = \varepsilon_{xx}$ и $e_4 = \varepsilon_{yz}$. Существуют также и другие варианты записи

(физические варианты) без множителя два; при этом матрица в (5.58) содержит элементы $2C_{44}$. Обозначим символом C_0 комбинацию

$$C_0 = 2C_{44} + C_{12} - C_{11}. \quad (5.61)$$

Отметим, что для изотропного материала параметр изотропии ξ

$$\xi = \frac{C_0}{C_{44}} = 0 \quad (5.62)$$

равен нулю. Однако в реальных полупроводниках это условие изотропии не выполняется, как показывают данные табл. 5.2. Альтернативное соотношение известно как критерий Китинга [273, 274]:

$$I_K = \frac{2C_{44}(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 3C_{12})} = 1, \quad (5.63)$$

вытекающее из рассмотрения изгибов и растяжений тетраэдрических связей в модели валентного силового поля (VFF). Оно довольно хорошо выполняется (табл. 5.2), в частности для ковалентных полупроводников.

Таблица 5.2

Константы упругости для нескольких кубических полупроводников при комнатной температуре. ξ взято из (5.62) и измерено для изотропного случая, I_K есть критерий Китинга (5.63). Для MgO критерий Китинга не выполняется, потому что он имеет структуру каменной соли (шестикоординатную) и, таким образом, не имеет тетраэдрических связей

Материал	$C_{11}, 10^{10}$ Па	$C_{12}, 10^{10}$ Па	$2C_{44}, 10^{10}$ Па	ξ	I_K
C	107,64	12,52	57,74	-1,3	1,005
Si	16,58	6,39	7,96	-0,56	1,004
Ge	12,85	4,83	6,68	-0,40	1,08
BN	82,0	19,0	48,0	-0,63	1,11
GaAs	11,9	5,34	5,96	-0,20	1,12
InAs	8,33	4,53	3,96	0,08	1,22
AlAs	12,05	4,686	5,94	-0,48	1,03
ZnS	10,46	6,53	4,63	0,30	1,33
MgO	29,7	15,6	9,53	-0,96	0,80

В случае, когда $C_0 \neq 0$, модули Юнга ($\sigma_{nn} = Y(n)\epsilon_{nn}$) являются несферическими (см. рис. 5.19, а для GaAs). Типично, что $\langle 100 \rangle$ направления являются самыми «мягкими». В Эйлеровских координатах (рис. А.1) угловая зависимость констант жесткости S_{11} есть (рис. 5.19, б, в)

$$\frac{S_{11}(\phi, \theta)}{S_{11}^0} = \frac{C_{11} - C_{12}}{C_0 + C_{11} - C_{12}} + \frac{C_0(21C_{11} + 10C_{12})}{32(C_0 + C_{11} - C_{12})(C_{11} + C_{12})} + \frac{C_0(C_{11} + 2C_{12})}{32(C_0 + C_{11} - C_{12})(C_{11} + C_{12})} \cdot (4 \cos 2\theta + 7 \cos 4\theta + 8 \cos 4\phi \sin^4 \theta), \quad (5.64)$$

где S_{11}^0 — жесткость вдоль направления $\langle 100 \rangle$, определенная в (5.60а). Заметим, что модули Юнга Y (Y из (5.65а) эквивалентны $1/S_{11}$ из (5.60а)), а коэффициент

Пуассона ν , используемый для изотропных материалов¹⁾, связан с константами кубических материалов посредством

$$Y = C_{11} - \frac{2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12}}, \quad (5.65a)$$

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}. \quad (5.65b)$$

Для изотропных материалов также используются константы Ламе λ и μ . Они заданы как $C_{11} = \lambda + 2\mu$, $C_{12} = \lambda$ и $C_{44} = \mu$.

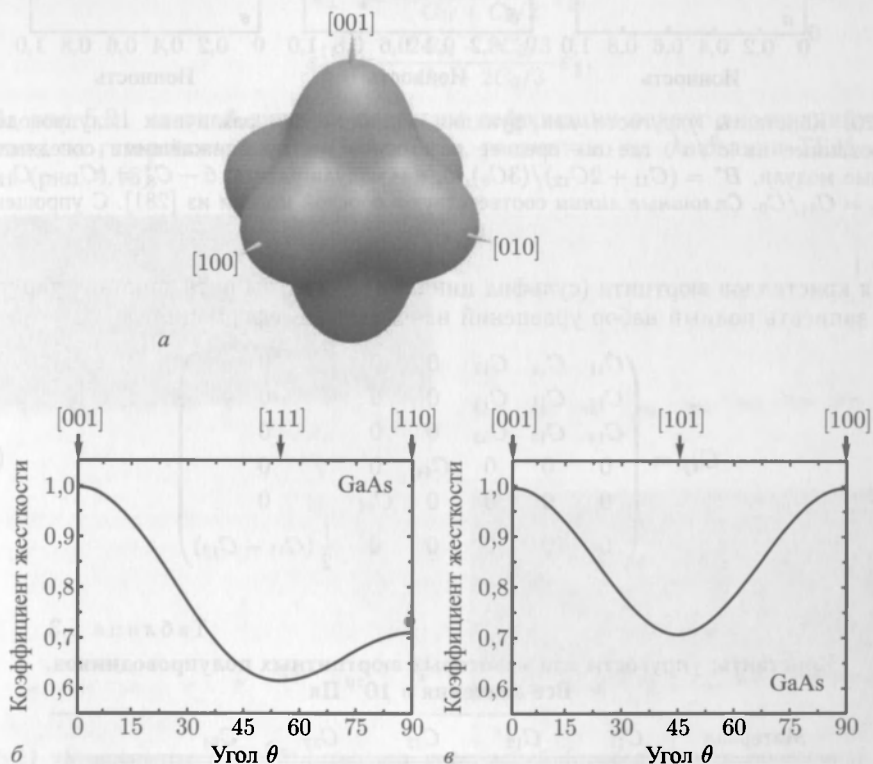


Рис. 5.19. Зависимость обратных значений модулей Юнга от направления ($1/Y(\mathbf{n})$) для однонаправленных напряжений (вдоль направления \mathbf{n}) в GaAs. *a* — 3D-вид, произвольные единицы; *b* — зависимость от полярного угла θ в (01-1) плоскости (для $\phi = \pi/4$, нормализована на S_{11}); *v* — зависимость от полярного угла θ в (010) плоскости (для $\phi = 0$, нормализована на S_{11})

За пределами зависимости констант упругости от длины связи (как это имеет место в области фононных частот (см. рис. 5.10)) они зависят от ионности. На рис. 5.20 константы упругости полупроводников со структурой цинковой обманки показаны как функции ионности f_i . Величины упругих констант нормированы на e^2/a^4 , где a есть среднее расстояние между соседями.

¹⁾ Заметим, что Y , ν и C_{ij} в типичных материалах положительны. Возможны также материалы с отрицательной сжимаемостью и отрицательным отношением Пуассона [275, 277, 278].

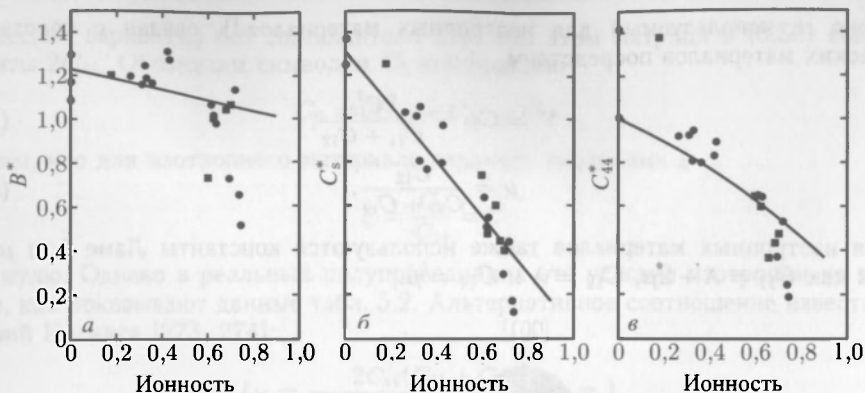


Рис. 5.20. Константы упругости как функция ионности для различных полупроводников, нормированные на e^2/a^4 , где a — среднее расстояние между ближайшими соседями. a — объемные модули, $B^* = (C_{11} + 2C_{12})/(3C_0)$, $б$, $в$ — модули сдвига, $б - C_{11}^* = (C_{11} - C_{12})/C_0$, $в - C_{44}^* = C_{44}/C_0$. Сплошные линии соответствуют простой модели из [281]. С упрощениями из [279]

Для кристаллов вюртцита (сульфид цинка) необходимы пять констант упругости, чтобы записать полный набор уравнений напряжение–деформация

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix}. \quad (5.66)$$

Таблица 5.3

Константы упругости для некоторых вюртцитных полупроводников.
Все значения в 10^{10} Па

Материал	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	
GaN	39,1	14,3	10,8	39,9	10,3	[284]
AlN	41,0	14,9	9,9	38,9	12,5	[285]
ZnS	12,4	6,02	4,55	14,0	2,86	[286]
ZnO	20,6	11,8	11,8	21,1	4,4	[287]

Экспериментальные значения для вюртцитных материалов даны в табл. 5.3. Соотношение тензоров упругости в материалах типа цинковой обманки и вюртцитных в особенности заметны вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, что обсуждалось в [279, 280].

5.3.3. Биаксиальные деформации. В гетероэпитаксии (см. 11.2.5) возникают биаксиальные деформации, т. е. многослойный материал сжат (или растянут в случае растягивающих напряжений) в поверхностной плоскости и растянут (сжат) в перпендикулярном направлении.

Допускаем, что подложка бесконечно толстая, т. е. поверхность остается плоской. Изгиб подложки будет обсуждаться в разделе 5.3.5.

Простейший случай — эпитаксия на поверхности (001), т. е. $e_1 = e_2 = \varepsilon_{\parallel}$. Компонента e_3 находится из условия $\sigma_3 = 0$ (нет сил в направлении z), и сдвиговые деформации равны нулю. Для материалов со структурой цинковой обманки

$$\varepsilon_{\perp}^{100} = e_3 = -\frac{C_{12}}{C_{11}}(e_1 + e_2) = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{\parallel}. \quad (5.67)$$

Для других кристаллографических направлений формула более сложная [282]:

$$\varepsilon_{\perp}^{110} = -\frac{2C_{12} - C_0/2}{C_{11} + C_0/2} \varepsilon_{\parallel}, \quad (5.68)$$

$$\varepsilon_{\perp}^{111} = -\frac{2C_{12} - 2C_0/3}{C_{11} + 2C_0/3} \varepsilon_{\parallel}. \quad (5.69)$$

На рис. 5.21 цветной вклейки показаны деформации вокруг дислокаций несоответствия на гетероповерхности GaAs/CdTe, рассчитано на основании ТЕМ-изображения (рис. 4.13).

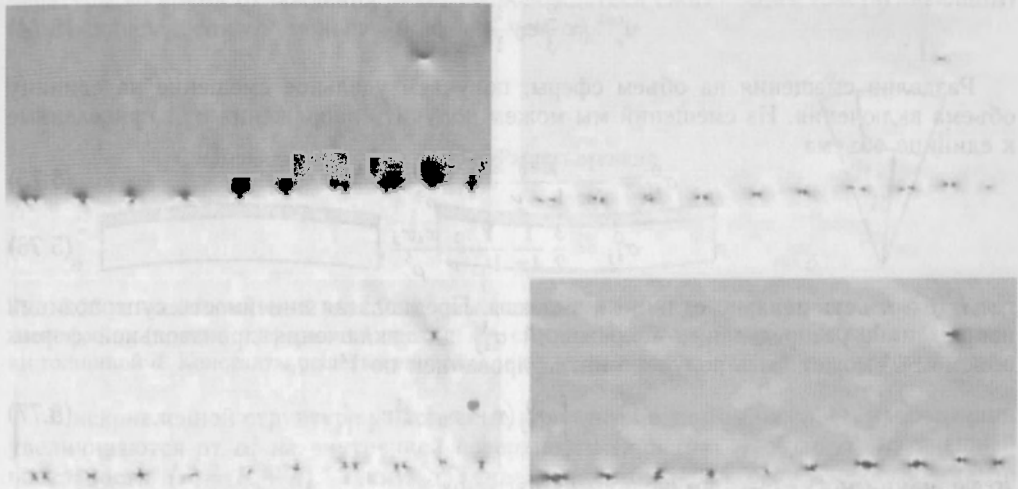


Рис. 5.21. Компоненты $\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$ тензора деформаций (приведенные к постоянной решетки GaAs) для сетки дислокаций, показанной на рис. 4.13, *серое/темное* — положительные/отрицательные значения, *белое* — нуль. Приведено из [217]

Для кристаллов вюртцита и псевдоморфных кристаллов, растущих вдоль [00.1], деформация по оси c определяется соотношением

$$\varepsilon_{\perp}^{0001} = -\frac{C_{13}}{C_{33}}(e_1 + e_2) = -\frac{2C_{13}}{C_{33}} \varepsilon_{\parallel}, \quad (5.70)$$

где $\varepsilon_{\perp} = (c - c_0)/c_0$ и $\varepsilon_{\parallel} = (a - a_0)/a_0$.

5.3.4. Трехмерные деформации. Распределение деформаций при наличии в двумерных и трехмерных объектах типа квантовых проволок или точек (см. гл. 13) более сложное.

Простое аналитическое решение задачи о деформациях, обусловленных инородными включениями, возможно только для изотропных параметров материала [283].

Решение для сферы может быть обобщено для расчета распределения деформаций от включений произвольной формы. Эта схема относится только к изотропным материалам и идентичным упругим свойствам включения и окружающей матрицы. Решение может быть получено в форме поверхностного интеграла по границам включения, который довольно легко берется. Несколько несвязанных включений могут описываться соответствующей последовательностью поверхностных интегралов.

Распределение деформаций для внутренней и внешней частей сферы с радиусом ρ_0 задается соотношением (в сферических координатах)

$$\epsilon_{\rho\rho}^{\text{in}} - \frac{2}{3} \epsilon_0 \frac{1-2\nu}{1-\nu} = \epsilon_{\theta\theta}^{\text{in}} = \epsilon_{\phi\phi}^{\text{in}}, \quad (5.71)$$

$$\epsilon_{\rho\rho}^{\text{out}} = \frac{2}{3} \epsilon_0 \frac{1+\nu}{1-\nu} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^3 = -2\epsilon_{\theta\theta}^{\text{out}} = -2\epsilon_{\phi\phi}^{\text{out}}, \quad (5.72)$$

где ρ обозначает радиус, ν — коэффициент Пуассона и σ_{ij}^0 — относительное несовпадение решеток включения и матрицы. Радиальное смещение есть

$$u_{\rho}^{\text{in}} = \frac{2}{3} \epsilon_0 \frac{1-2\nu}{1-\nu} \rho, \quad (5.73)$$

$$u_{\rho}^{\text{out}} = \frac{2}{3} \epsilon_0 \frac{1+\nu}{1-\nu} \rho_0^3 \frac{1}{\rho^2}. \quad (5.74)$$

Разделив смещения на объем сферы, получаем удельное смещение на единицу объема включения. Из смещений мы можем получить напряжения σ_{ij}^0 , приведенные к единице объема

$$\sigma_{ii}^0 = \frac{1}{4\pi} \frac{Y\epsilon_0}{1-\nu} \frac{2x_i^2 - x_j - x_k}{\rho^5}, \quad (5.75)$$

$$\sigma_{ij}^0 = \frac{3}{2} \frac{1}{4\pi} \frac{Y\epsilon_0}{1-\nu} \frac{x_i x_j}{\rho^5}, \quad (5.76)$$

где i, j и k есть попарно отличные индексы. Предполагая линейность суперпозиции напряжений, распределение напряжений σ_{ij}^V для включения произвольной формы объемом V может быть получено интегрированием по V

$$\sigma_{ij}^V = \int_V \sigma_{ij}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d^3\mathbf{r}. \quad (5.77)$$

Деформации могут быть вычислены из нагрузок.

Когда ϵ_0 постоянна по всему объему V , то, используя теорему Гаусса, интеграл по объему может быть легко превращен в интеграл по поверхности. Из условия $\text{div } \mathbf{A}_{ij} = \sigma_{ij}$ рассчитаем «векторный потенциал» \mathbf{A}_{ij}

$$\mathbf{A}_{ii} = -\frac{1}{4\pi} \frac{Y\epsilon_0}{1-\nu} \frac{x_i \mathbf{e}_i}{p^3}, \quad (5.78)$$

$$\mathbf{A}_{ij} = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi} \frac{Y\epsilon_0}{1-\nu} \frac{x_i \mathbf{e}_j + x_j \mathbf{e}_i}{p^3}. \quad (5.79)$$

Здесь \mathbf{e}_i — единичный вектор в i -направлении. Выражение (5.79) справедливо для $i \neq j$. Специальное внимание должно быть обращено на сингулярность $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$, если \mathbf{r}_0 лежит в V , учитывая, что напряжение в пределах « δ -включения» не является сингулярным (в противоположности с электростатистическим аналогом δ -заряда). В этом случае следует записать

$$\sigma_{ij}^V(\mathbf{r}_0) = \oint_{\partial V} \mathbf{A}_{ij} d\mathbf{S} + \delta_{ij} \frac{Y\epsilon_0}{1-\nu} \int_V \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d^3\mathbf{r}. \quad (5.80)$$

Как пример, на рис. 5.22 цветной вклейки показаны рассчитанные численно компоненты деформации [288] (с учетом разницы упругих свойств материалов квантовой точки и матриц) в поперечном сечении пирамидальной InAs квантовой точки в GaAs матрице на внешней поверхности двумерного слоя InAs. Компонент деформации ε_{zz} положителен в 2D-слое, как следует из (5.67). Однако в пирамиде ε_{zz} демонстрирует достаточно сложную зависимость и даже отрицательные значения в вершине.

5.3.5. Изгиб подложки. Если решеточно несовпадающий слой псевдоморфно растет наверху подложки, она испытывает биаксиальную деформацию. При конечной толщине подложки деформация будет релаксировать за счет изгиба подложки. Если подложка круглая, формируется сферическая выпуклость. Если постоянная решетки пленки больше (меньше), чем подложки, пленка находится под сжимающим (растягивающим) напряжением и кривизна является выпуклой (вогнутой) относительно нормали, определяющей направление роста (рис. 5.23, а). Изгиб подложки может также возникнуть в результате несовпадения коэффициентов температурного расширения α_{th}^f и α_{th}^s пленки и подложки, соответственно. Если система пленка-подложка плоская при заданной температуре, например, температуре роста, уменьшение температуры во время охлаждения будет сопровождаться сжимающим (растягивающим) напряжением, если α_{th}^f меньше (больше), чем α_{th}^s .

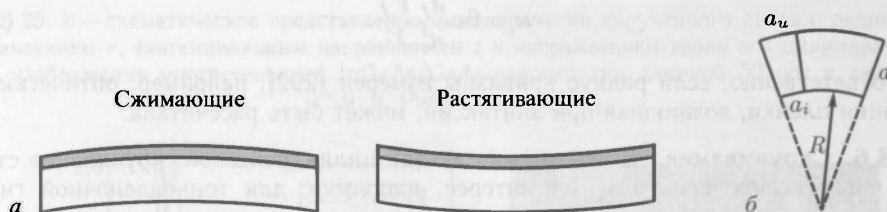


Рис. 5.23. а — схематический изгиб системы пленка/подложка для сжимающих (левый) и растягивающих (правый) деформаций пленки. б — схематическая деформация искривленной пленки толщиной d . Константы решетки внутри и снаружи поверхности есть a_i и a_u соответственно

В искривленной структуре решеточные константы в тангенциальном направлении увеличиваются от a_i^t на внутренней поверхности ($r = R = \kappa^{-1}$) до a_u^t на внешней поверхности ($r = R + d$). Таким образом, тангенциальная решеточная константа изменяется в радиальном направлении

$$a^t(r) = a_i^t (1 + r\kappa), \quad (5.81)$$

где d есть толщина слоя (рис. 5.23, б). Следовательно, $a_u = a_i(1 + d/R)$. Отметим, что (5.73) справедливо для всех слоев гетероструктуры, т. е. в пленке и в подложке.

Постоянная решетки в радиальном направлении a_r , однако она зависит от постоянной решетки a_0 материала включения и вычисляется из условия биаксиальной деформации, такого, как (5.67). Деформация в плоскости равна $\varepsilon_{\parallel} = (a^t - a_0)/a_0$ (мы полагаем сферическую выпуклость с $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\phi\phi}$). Для изотропного материала находим $a_r = a_0(1 + \varepsilon_{\perp})$ с $\varepsilon_{\perp} = -2\nu\varepsilon_{\parallel}/(1 - \nu)$. Плотность энергии локальной деформации U имеет вид

$$U = \frac{\gamma}{1 - \nu} \varepsilon_{\parallel}^2. \quad (5.82)$$

Полная энергия деформации на единицу площади U' системы из двух слоев с постоянными решетками a_1 , a_2 , модулями Юнга Y_1 , Y_2 , толщинами d_1 , d_2 (полагаем,

что константы Пуассона в обоих слоях одинаковы и равны ν) есть

$$U' = \int_0^{d_1} U_1 dr + \int_{d_1}^{d_2} U_2 dr. \quad (5.83)$$

Равновесную кривизну κ находим, минимизируя полную энергию деформации по отношению к a_1 и R

$$\kappa = \frac{6a_1 a_2 (a_2 - a_1) d_1 d_2 (d_1 + d_2) Y_1 Y_2}{a_2^3 d_1^4 Y_1^2 + \alpha Y_1 Y_2 + a_1^3 d_2^4 Y_2^2}, \quad (5.84)$$

$$\alpha = a_1 a_2 d_1 d_2 [-a_2 d_1 (2d_1 + 3d_2) + a_1 (6d_1^2 + 9d_1 d_2 + 4d_2^2)].$$

Для $a_2 = a_1(1 + \varepsilon)$ разложим κ до первого порядка по ε и получим (обозначив $\chi = Y_2/Y_1$) [289, 290]

$$\kappa = \frac{6\chi d_1 d_2 (d_1 + d_2)}{d_1^4 + 4\chi d_1^3 d_2 + 6\chi d_1^2 d_2^2 + 4\chi d_1 d_2^3 + \chi^2 d_2^4} \varepsilon. \quad (5.85)$$

В случае подложки (d_s) с тонким эпитаксиальным слоем ($d_f \ll d_s$) радиус кривизны приблизительно описывается формулой Стоinea [290])

$$\kappa = 6\varepsilon \frac{d_f Y_f}{d_s^2 Y_s}. \quad (5.86)$$

Соответственно, если радиус кривизны измерен [292], например, оптически, деформация пленки, возникшая при эпитаксии, может быть рассчитана.

5.3.6. Скручивание. В некоторых случаях цилиндрическое скручивание структуры представляет практический интерес, например, для тонкопленочной гибкой электроники, нанотрубок и наноскруток. Сворачивания тонких слоев можно избежать подходящим управлением деформацией в таких слоях, которые удаляются с подложки для переноса в другое место. Если пленка остается присоединенной к своей подложке, скрутка может быть изготовлена таким образом, как схематически показано на рис. 5.24. Такая структура была впервые описана в [293]. Форма такой скрутки рассмотрена в работе [294] без априорных предположений об ее форме.

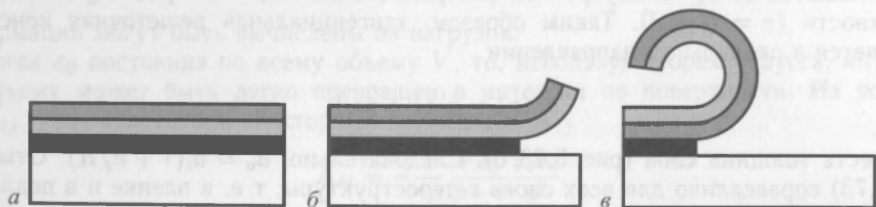


Рис. 5.24. Схематическое представление формирования наноскрутки: *а* — деформируемая гетероструктура (серая), которая остается плоской из-за большой толщины подложки, *б* — начинающееся удаление жертвенного слоя (черное), *в* — результирующая геометрия тонкопленочной наноскрутки

Если деформация изгиба происходит только в одном тангенциальном направлении, плотность энергии задается выражением

$$U = \frac{Y}{2(1 - \nu^2)} (\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + 2\nu \varepsilon_x \varepsilon_y), \quad (5.87)$$

где ϵ_y — деформация в неискривленном направлении (по оси цилиндра), как показано на рис. 5.25, *а*. Для деформированной гетероструктуры, изготовленной из двух слоев, кривизна равна (вычислено аналогично (5.85), $\chi = Y_2/Y_1$ [290])

$$\chi = - \frac{6(1+\nu)\chi d_1 d_2 (d_1 + d_2)}{d_1^4 + 4\chi d_1^3 d_2 + 6\chi d_1^2 d_2^2 + 4\chi d_1 d_2^3 + \chi^2 d_2^4} \epsilon, \quad (5.88)$$

что отличается от (5.85) только величиной $1 + \nu$ в знаменателе.

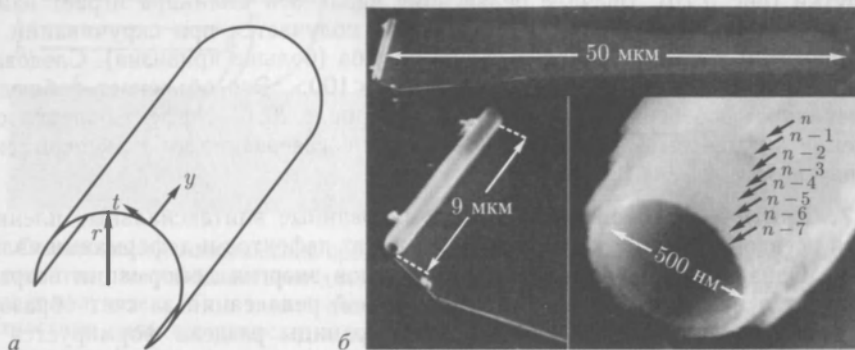


Рис. 5.25. *а* — схематическое представление цилиндрически скрученного листа с радиальным направлением r , тангенциальным направлением t и направлением вдоль оси цилиндра y . *б* — SEM-изображение многослойной InGaAs/GaAs-наноскрутки длиной 50 мкм и диаметром 0,5 мкм. Рисунок *б* из [297]

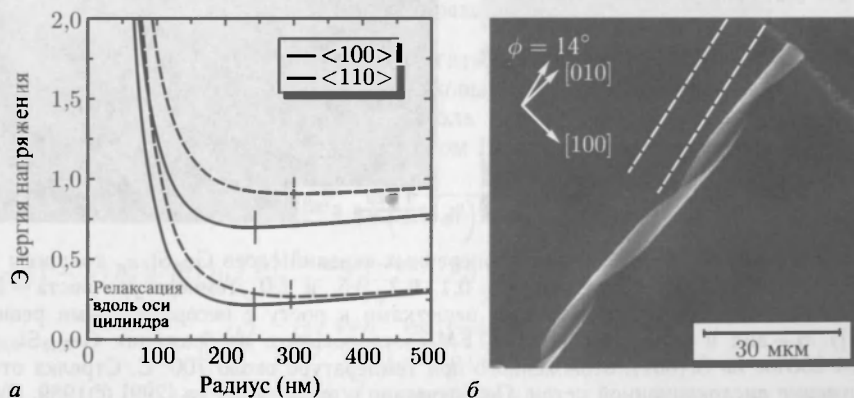


Рис. 5.26. *а* — энергия напряжения (в единицах энергии напряжения псевдоморфных слоев) скрутки 4-слойной SiGe структуры ($\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$, $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ и $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, каждая толщиной 3 нм и 1 нм Si-покрытием) как функция радиуса для направления свинчивания вдоль $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Верхняя (нижняя) кривые без (с полной) релаксацией деформации вдоль оси цилиндра. Вертикальные линии указывают положение соответствующего минимума энергии [290]. *б* — SEM-изображение спиральной InGaAs/GaAs-наноскрутки, скрученной на $\phi = 14^\circ$ от $\langle 100 \rangle$. Полоса, из которой пленка была скручена, указана белыми пунктирными линиями. Часть *б* из [297]

Для кубического материала и поверхности (001) энергия определяется выражением

$$U_{100} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{11}} \left[C_{11} (\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2 + C_{12} (\epsilon_x + \epsilon_y)^2) \right] \quad (5.89)$$

для направления скрутки вдоль $\langle 100 \rangle$. Когда $\langle 001 \rangle$ — ориентированная пленка скручивается вдоль направления $\langle hk0 \rangle$, имеющего угол ϕ с направлением $\langle 100 \rangle$ ($\phi = 45^\circ$ для $\langle 110 \rangle$), энергия деформации задается как (C_0 дано в (5.61))

$$U_\phi = U_{100} + C_0 \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2} \right)^2 \sin^2(2\phi). \quad (5.90)$$

Зависимость энергии деформации от радиуса изгиба ($= \kappa^{-1}$) показана для SiGe наноскрутки (рис. 5.26). Вначале релаксация вдоль оси цилиндра играет наименьшую роль. Минимальная энергия напряжения получается при скручивании вдоль $\langle 100 \rangle$, при этом также минимален радиус изгиба (больше кривизна). Следовательно, пленка преобладающе скручивается вдоль $\langle 100 \rangle$. Это объясняет наблюдаемое «спиралевидное» поведение скрутки для $\phi \neq 0$ (рис. 5.26, б). Эффект поверхностного напряжения должен быть учтен для улучшения согласованности с экспериментальными значениями $\kappa(\epsilon, d)$ [295].

5.3.7. Критическая толщина. Деформированные эпитаксиальные пленки называются псевдоморфными, когда они не содержат дефектов и деформации являются упругими. Однако при увеличении толщины слоя энергия деформации возрастает, что приводит в некоторый момент к пластической релаксации за счет образования дефектов. Во многих таких случаях вблизи границы раздела формируется сетка

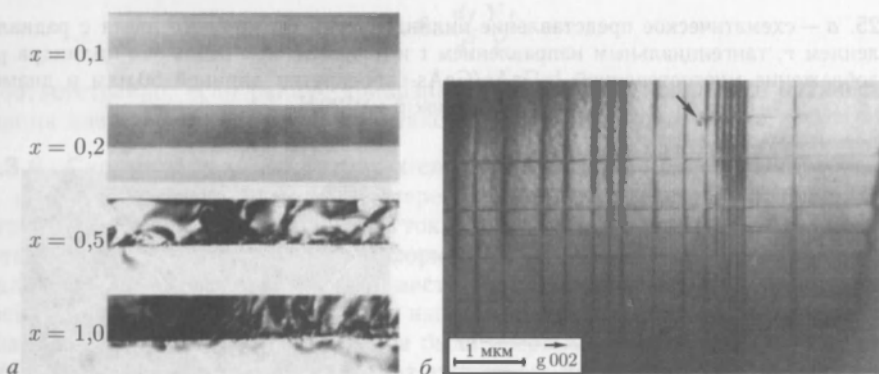


Рис. 5.27. а — серия ТЕМ-изображений поперечных сечений слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ толщины 100 нм на Si(001) с различными составами $x = 0, 1, 0, 2, 0, 5$, и $1, 0$. Температура роста — 550°C . Виден переход от роста с соразмерными решетками к росту с несоответствующими решетками (из [298]). б — вид в плоскости $\langle 022 \rangle$ ТЕМ-светлопольного изображения $\text{Ge}_{0,15}\text{Si}_{0,85}$ слоя толщиной 250 нм на Si(001), отожженного при температуре около 700°C . Стрелка отмечает положение дислокационной петли. Перепечатано с разрешения из [299] ©1989, AVS

дислокаций несоответствия (рис. 4.17 и 5.27). Средний размер p -дислокаций определяется параметром несоответствия $f = (a_1 - a_2)/a_2$ и коэффициентом b_\perp вектора Бюргерса (для дислокации с углом 60° величина $b_\perp = a_0/\sqrt{8}$)

$$p = \frac{b_\perp}{f}. \quad (5.91)$$

Обычно рассматриваются два механизма образования дислокаций несоответствия (рис. 5.28): вытягивание дислокаций из зародышей при выращивании [300] и зарождение и рост полупетель дислокаций [301]. Для моделирования таких систем можно опираться на механический метод, базирующийся на анализе сил, действующих на дислокации [300], или на метод поиска минимальной энергии деформации, необхо-

димой для образования дефектов [301–303]. Как показано [304], оба метода эквивалентны (в случае рассмотрения периодической структуры дислокаций). В [305] было отмечено, что конечная скорость пластического потока также должна быть принята во внимание при объяснении экспериментальных данных. Также нужно учитывать влияние температуры на наблюдаемую критическую толщину и кинетическую модель системы (ср. с рис. 13.26).

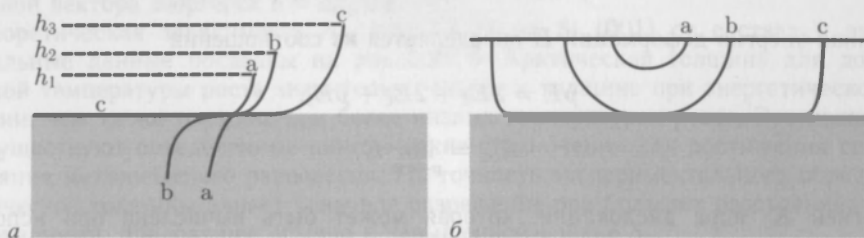


Рис. 5.28. Схематическое изображение процесса образования дислокаций несоответствия в результате развития растущей винтовой дислокации (а) и посредством зарождения и роста дислокационных полупетель (б). а — изображает винтовую дислокацию. Изначально для толщины h_1 поверхностные силы практически не влияют на развитие дислокации «а»; для некоторой большей толщины h_2 поверхностные силы достигают критической величины, которая может повлиять на энергию дислокации и изменить ее направление роста «б»; для еще большей толщины h_3 , поверхностные силы заставляют расти дислокацию вдоль границы раздела «с». В б кривая «а» означает подкритическую дислокационную полупетлю, «б» изображает полупетлю, стабильную под действием напряжения несоответствия решеток, и «с» соответствует петле, выросшей под действием напряжения несоответствия решеток в дислокационную линию вдоль поверхности раздела

В дальнейшем рассмотрении будем полагать, что материалы изотропны и константы упругости подложки и пленки одинаковы [304]. Плоскость границы раздела есть (x, y) -плоскость, направление роста вдоль оси z . Энергия E_d периодической дислокационной сетки с периодом p и вектором Бюргерса $\mathbf{b} = (b_1, b_2, b_3)$ есть

$$E_d = \frac{Y}{8\pi(1-\nu^2)} \beta^2, \quad (5.92)$$

$$\begin{aligned} \beta^2 = & [b_1^2 + (1-\nu)b_2^2 + b_3^2] \ln \left(\frac{p[1 - \exp(-4\pi h/p)]}{2\pi q} \right) + \\ & + (h_1^2 - b_3^2) \frac{4\pi n}{p} \frac{\exp(-4\pi h/p)}{1 - \exp(-4\pi h/p)} - \\ & - \frac{1}{2} (b_1^2 + b_3^2) \left(\frac{4\pi n}{p} \right)^2 \frac{\exp(-4\pi h/p)}{[1 - \exp(-4\pi h/p)]^2} + \frac{2}{3} \frac{2\pi h}{p} \frac{\exp(-2\pi h/p)}{1 - \exp(-2\pi h/p)}, \end{aligned}$$

где h — толщина пленки, а q — характерная длина дислокационного ядра, взятая как $q = b$. Рассмотрим деформацию несоответствия, включая релаксацию за счет образования дислокаций с вектором Бюргерса \mathbf{b} и $\bar{\mathbf{b}}$ в двух ортогональных плоскостях $\langle 110 \rangle$ с направлениями \mathbf{n} и $\bar{\mathbf{n}}$. Выберем координаты системы так, чтобы $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$ и $\bar{\mathbf{n}} = (0, 1, 0)$ (z -направление остается). По отношению к этим осям вектор Бюргерса равен $\left(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \frac{a_0}{\sqrt{2}}$. Деформация несоответствия ϵ_{ij}^m уменьшена в результате формирования дислокаций до некоторой «конечной» деформации несоответствия ϵ_{ij}^r

$$\epsilon_{ij}^r = \epsilon_{ij}^m + \frac{b_i n_j + b_j n_i}{2p} + \frac{\bar{b}_i \bar{n}_j + \bar{b}_j \bar{n}_i}{2p} \quad (5.93)$$

с напряжением σ_{ij} . Энергия деформации E_s слоя в случае релаксации несоответствий равна

$$E_s = \frac{1}{2} h \sigma_{ij} \epsilon_{ij}^r, \quad (5.94)$$

$$\lim_{p \rightarrow \infty} E_s = 2h \frac{Y(1+\nu)}{1-\nu} f^2. \quad (5.95)$$

Полная энергия деформации E определяется из соотношений

$$pE = 2E_d + 2E_c + pE_s, \quad (5.96)$$

$$E_\infty = \lim_{p \rightarrow \infty} E, \quad (5.97)$$

с энергией E_c ядра дислокации, которая может быть вычислена при использовании атомистической модели (далее не рассматривается). Эта энергия показана на рис. 5.29, *a* для структуры $\text{Ge}_{0,1}\text{Si}_{0,9}/\text{Si}(001)$ (несоответствие — 0,4%) в случае

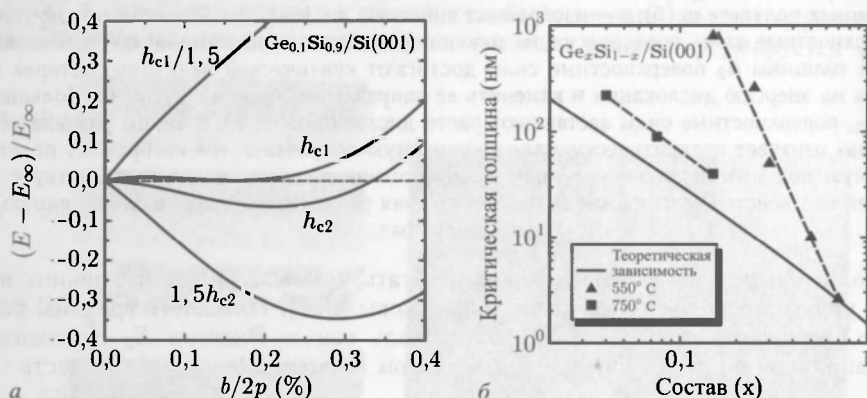


Рис. 5.29. *a* — результаты теоретических расчетов энергии деформации как функции обратной плотности дислокаций для различных толщин слоев $\text{Ge}_{0,1}\text{Si}_{0,9}$ на $\text{Si}(001)$. Ось x в координатах $b/2p$, где $b/2$ — предельное значение вектора Бюргерса, а p — шаг дислокаций. По оси y отложена энергия деформации E , нормированная на E_∞ (5.97). *б* — критическая толщина для слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на $\text{Si}(001)$. Сплошная линия соответствует теоретической (h_{c2}) зависимости (5.99). Точки соответствуют данным из [306] (прямоугольники — температура роста 750 °C) и из [298] (треугольники — температура роста 550 °C)

различных толщин верхнего слоя как функция $1/p$. Этот график выглядит одинаково с таким же графиком для фазового перехода первого рода (с $1/p$ в качестве параметра порядка). Для определенной критической толщины h_{c1} энергия слоя без каких-либо дислокаций и слоя с некоторой плотностью дислокаций p_1 равны одной и той же величине $E - E_\infty = 0$ и $\partial E/\partial p|_{p=p_1} = 0$. Однако между $p \rightarrow \infty$ и $p = p_0$ есть энергетический барьер. Критическая толщина h_{c2} достигается, когда

$$\left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_{p \rightarrow \infty} = 0, \quad (5.98)$$

т.е. энергия уменьшается монотонно при увеличении плотности дислокаций к глобальному минимуму энергии, соответствующему определенному равновесному

параметру дислокаций p_2 . Уравнение (5.98) приводит к следующему упрощенному уравнению для определения h_{c2}

$$h_{c2} = \frac{b \left[-16 + 3b^2 + 8(-4 + \nu) \ln(2h_{c2}/q) \right]}{128f\pi(1 + \nu)} \quad (5.99)$$

с длиной вектора Бюргерса $b = a_0/\sqrt{2}$.

Теоретическая зависимость h_{c2} для Ge_xSi на Si (001) от состава и экспериментальные данные показаны на рис. 5.29, б. Критическая толщина для довольно высокой температуры роста значительно ближе к толщине при энергетическом равновесии, чем та же толщина при более низких температурах роста. Это показывает, что существуют определенные кинетические ограничения для достижения системой состояния механического равновесия. На точность экспериментального определения критической толщины влияет конечное разрешение при больших расстояниях между дислокациями, приводящее обычно к завышенной оценке h_c .

В материалах типа цинковой обманки возможны два типа дислокаций, α и β , зарождающиеся на ядрах Ga и As соответственно. Они имеют направления $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ для деформации сжатия на поверхности раздела. Дислокация типа α имеет более высокую скорость скольжения. Следовательно, деформация может релаксировать анизотропно в направлении $\langle 110 \rangle$ для материалов типа цинковой обманки, например, InGaAs/GaAs [307, 308].

5.4. Раскалывание

Плоскостями раскола для структуры алмаза являются $\{111\}$ плоскости. Эта граница наилегчайшего разлома двойных слоев в направлении $\langle 111 \rangle$.

Плоскостями раскола структуры цинковой обманки являются $\{110\}$ плоскости. Из-за ионного характера связей их разрыв в направлении $\langle 111 \rangle$ должен оставлять заряженные поверхности, что энергетически невыгодно. $\{100\}$ плоскости содержат только один сорт атомов и при расколе также должны оставлять поверхности заряженными. $\{110\}$ плоскости содержат одинаковое количество А и В атомов и, в результате, нейтральны.

В идеале плоскость раскола атомарно ровная либо состоит из больших атомарно плоских террас. В то же время, определенные примеси в высоких концентрациях, например GaAs:Te, могут породить грубую поверхность из-за искажения решетки [309].

Кремний — это металл.
А. Г. Вильсон, 1931 [45]

6.1. Введение

В кристаллах валентные электроны находятся под действием периодического потенциала $U(\mathbf{r})$, такого, что для любого из векторов прямой решетки \mathbf{R}

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (6.1)$$

Строго говоря, этот потенциал ¹⁾ должен учитывать влияние ионных остовов атомов кристалла и всех других валентных электронов, что представляет собой серьезнейшую проблему физики многочастичных систем. В принципе, зонная структура электронного спектра кристалла может быть рассчитана из условия периодического расположения атомов и их порядкового номера в периодической системе элементов. Заметим, что в некоторых ситуациях, например при оптимизации конструкции ячеек солнечных батарей, возникает и так называемая обратная задача отыскания должного типа атомов и их периодического упорядочения для обеспечения оптимального (в данном случае в части эффективности преобразования энергии) зонного спектра.

6.2. Электроны в периодическом потенциале

6.2.1. Теорема Блоха. Сформулируем сначала несколько общих положений о структуре решений одночастичного уравнения Шредингера

$$H\Psi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (6.2)$$

с периодическим потенциалом $U(\mathbf{r})$, удовлетворяющим условию (6.1).

Собственно теорема Блоха гласит, что волновые функции Ψ состояний одночастичного гамильтониана (6.2) можно представить в виде произведения плоской волны на периодическую (с периодом решетки) функцию координат

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (6.3)$$

Довольно часто при записи (6.3) нормировочная постоянная A опускается. Для нормированных $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ значение $A = 1/\sqrt{V}$, где V — объем интегрирования. Волновые функции (6.3) индексированы квантовым числом n и значениями волнового вектора \mathbf{k} . Ключевым моментом в определении (6.3) является периодичность так называемой функции Блоха $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, а именно

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (6.4)$$

для любого из векторов \mathbf{R} прямой решетки кристалла. Доказательство теоремы Блоха, элементарное в одномерном случае, для реальной трехмерной ситуации оказывается несколько более сложным из-за возможного вырождения (см. [310]).

¹⁾ В этой книге мы не будем определять точную форму периодического потенциала.

Если $E_{n\mathbf{k}}$ является собственной энергией состояния, то для любого из $E_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}$, где \mathbf{G} — вектор обратной решетки,

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}). \quad (6.5)$$

Это утверждение легко доказать, записав в соответствии с (6.3) для волновой функции (для $\mathbf{k} + \mathbf{G}$) $\exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r})u_{n(\mathbf{k}+\mathbf{G})}(\mathbf{r})$, откуда $u_{n(\mathbf{k}+\mathbf{G})}(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, поскольку $\exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r})$ — периодическая функция.

Структура энергетических зон¹⁾ вдоль какого-либо из направлений волнового вектора \mathbf{k} может быть представлена в одной из возможных зонных схем, показанных на рис. 6.1. Из них чаще всего используется схема (б), ограниченная в пределах единичного вектора обратной решетки. Для отображения реальной трехмерности энергетического спектра обычно показывают графики изменения энергии вдоль типичных направлений зоны Бриллюэна, как это показано для примера на рис. 6.2, в.

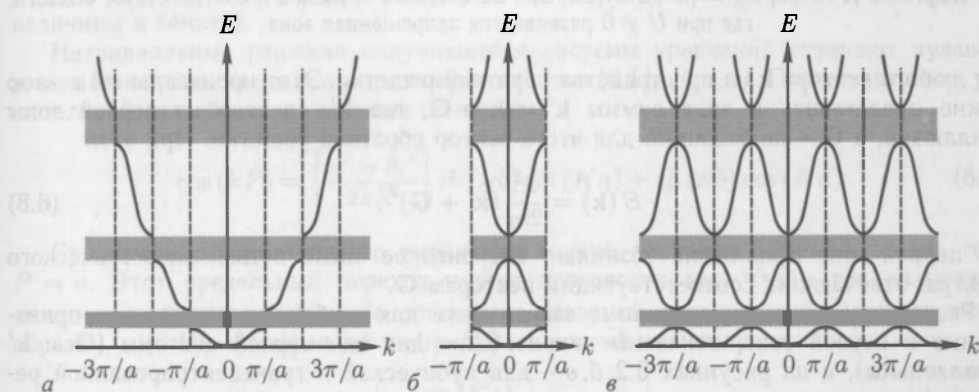


Рис. 6.1. Зонные схемы для энергетической структуры: а — расширенная, б — приведенная (в первую зону Бриллюэна), в — схема повторяющихся (энергетических) зон

6.2.2. Приближение свободных электронов. Если полная волновая функция (6.3) удовлетворяет уравнению Шредингера (6.2), то для функции Блоха $u_{n\mathbf{k}}$ справедливо уравнение

$$\left(-\frac{1}{2m}(\mathbf{p} + \mathbf{k})^2 + U(\mathbf{r})\right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (6.6)$$

где $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса.

Сначала мы обсудим тривиальный случай нулевого периодического потенциала $U = 0$, который иногда называют приближением пустой решетки. Тогда решением (6.6) является постоянная $u_{\mathbf{k}} = c$, а $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = c \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$. При этом дисперсия, т. е. зависимость энергии от волнового вектора \mathbf{k} , имеет обычный вид

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2, \quad (6.7)$$

¹⁾ Вероятно, по случайному стечению обстоятельств в русской научной литературе один и тот же термин «зона» используется и для обозначения областей в \mathbf{k} -пространстве (зоны Бриллюэна) и на энергетической шкале (разрешенные и запрещенные зоны); как правило, это не препятствует однозначному пониманию контекста (*Примеч. переводчика*).

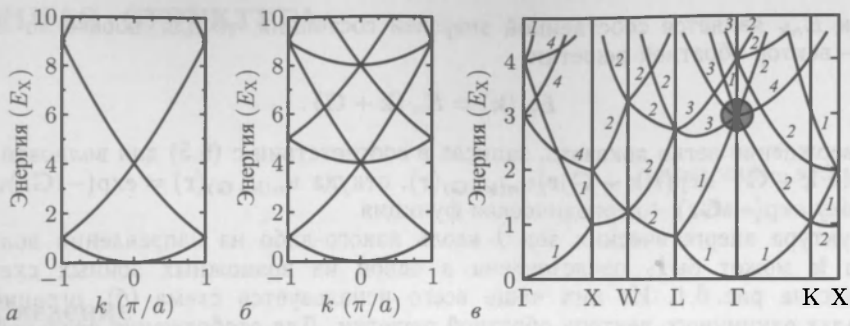


Рис. 6.2. Дисперсия свободных электронов в первой зоне Бриллюэна (в приближении пустой решетки $U = 0$): а — одномерная решетка ($\mathbf{G} = n2\pi/a$), б — простая кубическая ($\mathbf{G} = (h, k, l)2\pi/a$) и в — гранецентрированная кубическая (ГЦК). Энергия измерена в единицах энергии в X-точке, $E_X = (\hbar^2/2m)(2\pi/a)^2$. Затененный кружок в б соответствует области, где при $U \neq 0$ развивается запрещенная зона

для любого вектора \mathbf{k} из пространства обратной решетки. Этот произвольный вектор можно представить в виде суммы $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, где \mathbf{k}' — вектор из первой зоны Бриллюэна, а \mathbf{G} — подходящий для этого вектор обратной решетки. При этом

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}' + \mathbf{G})^2, \quad (6.8)$$

а в первой зоне Бриллюэна возникает бесконечное число ветвей энергетического спектра, отвечающих соответствующим векторам \mathbf{G} .

Резльтирующие дисперсионные зависимости для свободных электронов, приведенные к первой зоне, показаны на рис. 6.2, а для одномерной системы (\mathbf{G} и \mathbf{k}' параллельны), а на рисунках 6.2, б, в — для кубической и гранецентрированной решеток (в схеме приведенных зон).

6.2.3. Модель Кронига–Пенни. Модель Кронига–Пенни [43] является простейшей аналитически решаемой задачей, демонстрирующей характер влияния периодического потенциала на дисперсию электронных состояний, т. е. на формирование зонной структуры спектра. В ней рассматривается периодический потенциал прямоугольных энергетических ям и барьеров конечной высоты (рис. 6.3, а). Здесь a — ширина потенциальных ям, а b — ширина барьеров, так что период этой одномерной решетки $P = a + b$. Будем считать потенциал дна потенциальных ям равным нулю (области $(0, a) + nP$) и $+U_0$ в барьерах. Рассматривая соответствующее уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(x) \Psi(x) = E \Psi(x), \quad (6.9)$$

воспользуемся хорошо известным характером решений для одиночной потенциальной ямы: осцилляторным $\Psi \propto \exp(ikx)$ внутри ямы и экспоненциально затухающим $\Psi \propto \exp(kx)$ в барьерах. Поэтому будем искать волновую функцию в виде

$$\Psi(x) = A \exp(iKx) + B \exp(-iKx) \quad (6.10a)$$

внутри потенциальных ям и

$$\Psi(x) = C \exp(\kappa x) + D \exp(-\kappa x) \quad (6.10б)$$

в барьерных областях.

Волновая функция (6.10а) записана внутри ямы, где $E = \hbar^2 K^2/2m$ от 0 до a , а волновая функция внутри барьера (6.10б) от a до $a + b$ с $U_0 - E = \hbar^2 \kappa^2/2m$. Согласно теореме Блоха, значение волновой функции в точке $x = -b$ должно иметь вид $\Psi(-b) = \exp(-ikP)\Psi(a)$ и может отличаться от $\Psi(a)$ только на фазовый множитель. Отметим, что волновой вектор k в блоховской функции отличен от K и κ в функциях (6.10а, б), которые являются действительными числами. Теперь, используя в качестве граничных условий в точках $x = 0$, $x = a$ непрерывность Ψ и Ψ' , запишем ¹⁾

$$A + B = C + D, \quad (6.11a)$$

$$iKA - iKB = kC - kD, \quad (6.11б)$$

$$A \exp(iKa) + B \exp(-iKa) = C \exp(\kappa a) + D \exp(-\kappa a), \quad (6.11в)$$

$$iKA \exp(iKa) - iKB \exp(-iKa) = \kappa C \exp(\kappa a) - \kappa D \exp(-\kappa a), \quad (6.11г)$$

а затем выразим в левых частях (6.11в, г) значения функций через соответствующие величины в точке b .

Нетривиальные решения получившейся системы уравнений отвечают нулевому значению определителя матрицы коэффициентов (6.11а, б, в, г). После несколько утомительной «алгебры» это условие приводит к

$$\cos(kP) = \left[\frac{\kappa^2 - K^2}{2kK} \right] \text{sh}(\kappa b) \sin(Ka) + \text{ch}(\kappa b) \cos(Ka). \quad (6.12)$$

Существенно упростить это выражение можно, устремив $U_0 \rightarrow \infty$, $b \rightarrow 0$, тогда $P = a$. Этот предельный переход нужно произвести так, чтобы так называемая «мощность» барьера $U_0 b \propto \kappa^2 b$ оставалась конечной и постоянной. Заменяя, таким образом, в (6.12) $\text{sh}(\kappa b) \rightarrow \kappa b$ и $\text{ch}(\kappa b) \rightarrow 1$ при $\kappa b \rightarrow 0$ получим

$$\cos(ka) = \beta \frac{\sin(Ka)}{Ka} + \cos(Ka) = B(K) \quad (6.13)$$

с коэффициентом $\beta = \kappa^2 ba/2$, отражающим мощность барьера. Ясно, что это уравнение имеет решение только тогда, когда его правая часть находится в интервале $[-1, 1]$ (рис. 6.3, б). Поскольку функция $\sin(x)/x$ с ростом x осциллирует с уменьшающейся амплитудой, ясно, что при достаточно больших значениях Ka решение (6.13) может быть всегда найдено. Соответствующая этим решениям дисперсия показана на рис. 6.3, в. Дисперсия отличается от дисперсии свободных электронов и имеет несколько разделенных полос. Энергетические щели связаны со значениями K , при которых (6.13) не имеет решений. На границах $k = \pm\pi/a$ зоны расщепляются и их касательные становятся горизонтальными ($dE/dk = 0$). Форма дисперсии похожа на функцию \arccos .

При большей связи между потенциальными ямами (малые β , $\beta \leq 1$) величина щели E_{12} между первой и второй подзонами в точке X составляет $E_{12} = \beta(4/\pi^2)E_X$, где $E_X = (\hbar^2/2m)(\pi/a)^2$. В этом случае разрешенные подзоны достаточно широки. В случае слабосвязанных ям (большие β) щель E_{12} стремится к величине $3E_X$, как ожидалось (рис. 6.3, в) для несвязанных потенциальных ям с энергией уровней $E_n = E_X n^2$. В этом случае ширина разрешенных полос мала.

¹⁾ В общем случае следует требовать непрерывности потока Ψ'/m , однако в представленном примере такого уточнения не требуется, поскольку массы по обе стороны границы предполагаются равными.

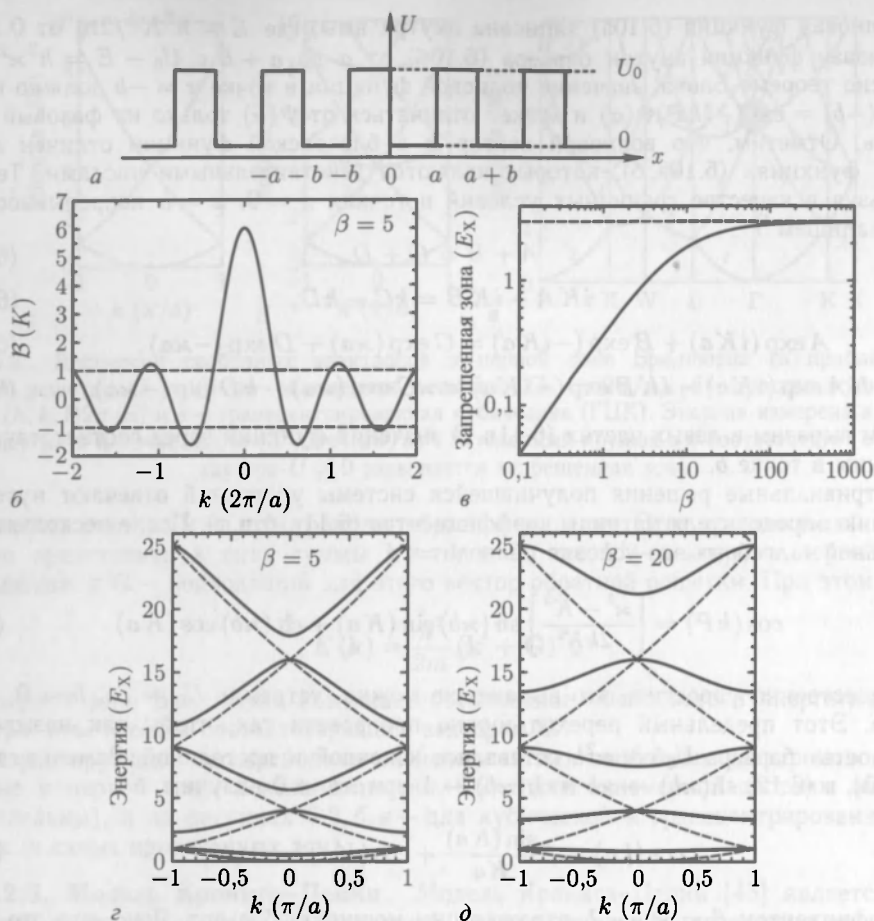


Рис. 6.3. *a* — одномерный периодический прямоугольный потенциал (модель Кронига–Пенни). *б* — трансцендентная функция $B(K)$ из (6.13) для $\beta = 5$. Штриховые линии указывают интервал $[-1, 1]$, в котором решение (6.13) существует. *в* — запрещенная зона между первой и второй разрешенными подзонами (в единицах $E_x = \hbar^2 \pi^2 / (2ma^2)$) как функция β . При малых β запрещенная зона $\propto \beta$. Для толстых барьеров ($\beta \rightarrow \infty$) ширина запрещенной зоны приближается к значению $3E_x$, которое отвечает невзаимодействующим ямам. *г, д* — результирующая дисперсия (в единицах E_x) для $\beta = 5$ (*г*) и $\beta = 20$ (*д*). Дисперсия свободного электрона ($\beta = 0$) показана штриховыми линиями (ср. с рис. 6.2, *a*)

6.2.4. Электроны в периодическом потенциале

Волновое уравнение

В этом разделе мы обсудим общие свойства решений волнового уравнения для электронов в периодическом потенциале. Эти решения особенно детально исследованы на границах бриллюэновских зон. Потенциал U , обладающий периодичностью решетки (6.11), может быть представлен в виде ряда Фурье по векторам обратной решетки

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}). \quad (6.14)$$

Так как $U(\mathbf{r})$ действительная функция, $U_{-\mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}}^*$. Причина успеха такого подхода к изучению электронных спектров в кристаллах состоит в том, что для типичных кристаллических потенциалов коэффициенты Фурье $U_{\mathbf{G}}$ быстро уменьшаются с ростом \mathbf{G} . Так, например, для неэкранированного кулоновского потенциала $U_{\mathbf{G}} \propto 1/G^2$. Волновая функция также может быть представлена в виде ряда (или интеграла) Фурье по всем разрешенным волновым векторам

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}). \quad (6.15)$$

При этом слагаемые кинетической и потенциальной энергии в уравнении Шредингера (6.6) принимают вид

$$\nabla^2 \Psi = - \sum_{\mathbf{K}} K^2 C_{\mathbf{K}} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}), \quad (6.16a)$$

$$U\Psi = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{K}} \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{K})\mathbf{r}]. \quad (6.16b)$$

Обозначив $\mathbf{K} + \mathbf{G} = \mathbf{K}'$, вместо (6.16b) будем иметь

$$U\Psi = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{K}'} \exp(i\mathbf{K}'\mathbf{r}), \quad (6.17)$$

после чего уравнение Шредингера можно записать как систему (бесконечную) алгебраических уравнений:

$$(\lambda_{\mathbf{K}} - E) C_{\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{K}-\mathbf{G}} = 0 \quad (6.18)$$

с $\lambda_{\mathbf{K}} = \hbar^2 K^2 / (2m)$.

Приближенное решение на границе зоны Бриллюэна

Предположим, что в потенциальной энергии имеется только одна Фурье-компонента с самым коротким вектором обратной решетки. Тогда, поскольку $U_{-\mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}}$, для одномерного потенциала получим $U(x) = 2U \cos(Gx)$. На границе зоны Бриллюэна, т.е. в окрестности $\mathbf{K} = \mathbf{G}/2$, кинетическая энергия одинакова для $\mathbf{K} = \pm \mathbf{G}/2$ и равна $\lambda_{\mathbf{K}} = \lambda_{\mathbf{K}-\mathbf{G}} = (\hbar^2/2m)(G^2/4)$. Затем ограничимся в разложении Ψ функции в ряд (6.15) этими двумя резонансными состояниями $C_{\mathbf{G}/2}$ и $C_{-\mathbf{G}/2}$. Тогда для вектора коэффициентов $\begin{pmatrix} C_{\mathbf{G}/2} \\ C_{-\mathbf{G}/2} \end{pmatrix}$ получим детерминант

$$\begin{vmatrix} \lambda - E & U \\ U & \lambda - E \end{vmatrix} = (\lambda - E)^2 - U^2 = 0, \quad (6.19)$$

с $\lambda = \lambda_{\mathbf{K}} = \lambda_{-\mathbf{K}} = (\hbar^2/2m)(G^2/4)$ для $\mathbf{K} = \mathbf{G}/2$. Отсюда для соответствующей энергии находим

$$E_{\pm} = \lambda \pm U = \frac{\hbar^2 G^2}{2m \cdot 4} \pm U, \quad (6.20)$$

т.е. на границе зоны происходит расщепление энергии состояний на величину $E_+ - E_- = 2U$. Центром энергетической щели является энергия $\lambda_{\mathbf{K}}$, отвечающая дисперсии свободных электронов. Отношение коэффициентов $C_{\mathbf{G}/2}/C_{-\mathbf{G}/2} = \mp 1$. Решение (6.20) с меньшей энергией \leftarrow представляет собой стоячую косинусоидальную волну (Ψ_-), а \rightarrow решение (Ψ_+) — стоячую синусоидальную волну, как показано на рис. 6.4. В состоянии с меньшей энергией (связывающее) электроны локализованы в минимумах потенциала, т.е. на атомах. Для верхнего состояния

(антисвязывающего) электроны локализованы между атомами. Отметим, что у обеих волновых функций одинаковый период $2a$, поскольку они характеризуются одним и тем же волновым вектором $\mathbf{K} = \mathbf{G}/2$. При этом у Ψ^2 (плотности вероятности) период в точности равен постоянной решетки a .

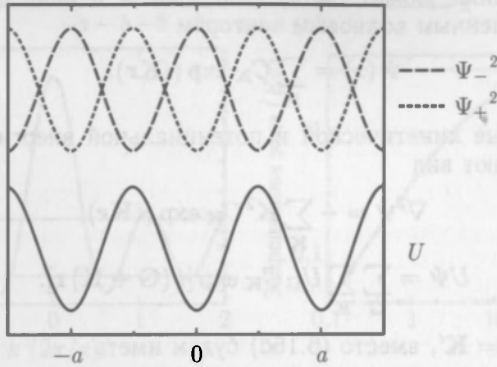


Рис. 6.4. Периодический потенциал U (одномерный косинус, сплошная линия) и квадраты волновых функций Ψ_+ (пунктирная линия) и Ψ_- (штриховая линия) для волнового вектора на границе зоны Бриллюэна, $K = G/2 = \pi/a$

Решение в окрестности границы зоны

В окрестности границы зоны мы перепишем (6.19) как

$$\begin{vmatrix} \lambda_{\mathbf{K}} - E & U \\ U & \lambda_{\mathbf{K}-\mathbf{G}} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.21)$$

и получим отсюда два решения

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (\lambda_{\mathbf{K}} + \lambda_{\mathbf{K}-\mathbf{G}}) \pm \left[\frac{1}{4} (\lambda_{\mathbf{K}} - \lambda_{\mathbf{K}-\mathbf{G}})^2 + U^2 \right]^{1/2}. \quad (6.22)$$

Полагая отличие \mathbf{K} от $\mathbf{G}/2$ достаточно малым, $\tilde{\mathbf{K}} = \mathbf{K} - \mathbf{G}/2 \ll \mathbf{G}/2$, после соответствующего разложения получим вместо (6.22), обозначив $\lambda = (\hbar^2/2m)(G^2/4)$,

$$E_{\pm}(\tilde{\mathbf{K}}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G^2 + \tilde{\mathbf{K}}^2 \right) \pm \left[4\lambda \frac{\hbar^2 \tilde{\mathbf{K}}^2}{2m} + U^2 \right]^{1/2}. \quad (6.23)$$

Отсюда, коль скоро $\frac{\hbar^2 \mathbf{G} \tilde{\mathbf{K}}}{2m} \ll |U|$, для энергии будем иметь

$$E_{\pm}(\tilde{\mathbf{K}}) \approx \lambda \pm U + \frac{\hbar^2 \tilde{\mathbf{K}}^2}{2m} \left(1 \pm \frac{2\lambda}{U} \right). \quad (6.24)$$

Эта формула демонстрирует параболический характер дисперсии электронной энергии у краев зон. Нижнее состояние имеет отрицательную кривизну, а верхнее — положительную. Эта кривизна

$$m^* = m \frac{1}{1 \pm 2\lambda/U} \approx \pm m \frac{U}{2\lambda} \quad (6.25)$$

в дальнейшем будет интерпретирована в терминах эффективной массы. Заметим в заключении, что приближение (6.25) справедливо при $|U| \ll 2\lambda$ и в этой модели m^* линейно увеличивается с увеличением энергетической щели $2U$ (см. рис. 6.23 с экспериментальными данными).

6.2.5. Вырождение Крамерса. Зависимость $E_n(\mathbf{k})$ является дисперсией электрона в энергетической зоне с индексом n . Симметрия по отношению к обращению времени (вырождение Крамерса) подразумевает, что

$$E_{n\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{n\downarrow}(-\mathbf{k}), \quad (6.26)$$

где стрелками отмечено направление спина электрона. Когда кристалл обладает симметрией по отношению к пространственной инверсии, мы имеем дополнительно

$$E_{n\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{n\uparrow}(-\mathbf{k}). \quad (6.27)$$

При одновременном выполнении (6.26) и (6.27) для зонной структуры выполняется и

$$E_{n\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{n\downarrow}(\mathbf{k}). \quad (6.28)$$

6.3. Зонная структура типичных полупроводников

В этом разделе обсуждаются особенности зонной структуры ряда важнейших полупроводников. Принято зону под фундаментальной энергетической щелью называть валентной, а зону над щелью — зоной проводимости. Сама щель, т. е. расстояние (по шкале энергий) между наинизшим состоянием в зоне проводимости и наивысшим — в валентной зоне, обозначается символом $\Delta_{\text{св}}$. Максимум спектра валентной зоны у большинства полупроводников расположен в Γ -точке.

6.3.1. Кремний. Для элементарного полупроводника кремния (рис. 6.5, а) минимум зоны проводимости находится рядом с X-точкой при $0,85\pi/a$ в направлении $\langle 100 \rangle$, в отличие от максимума валентной зоны в Γ -точке. Такую зонную структуру называют непрямой. Так как имеются 6 эквивалентных направлений $\langle 100 \rangle$, соответственно, в зоне проводимости кремния имеется и шесть эквивалентных минимумов.

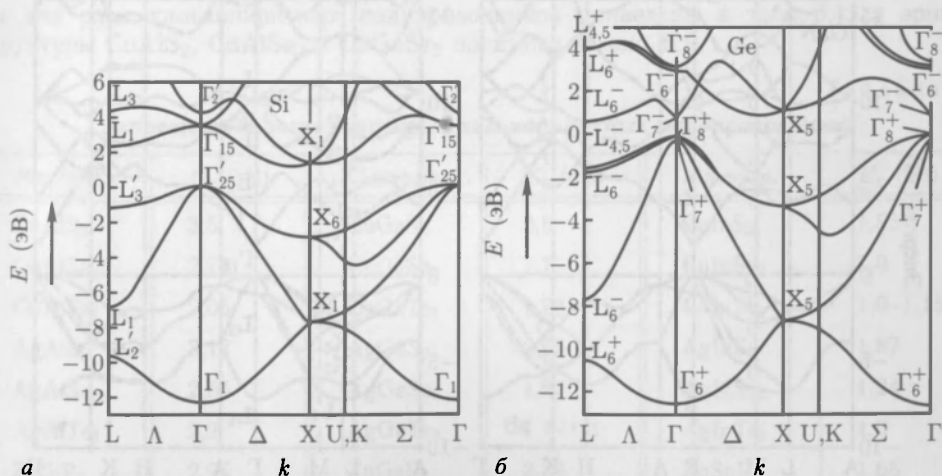


Рис. 6.5. Зонная структура непрямозонных полупроводников: кремния (а) и германия (б). В Si минимумы зоны проводимости расположены на осях $\langle 100 \rangle$, а для германия — на осях $\langle 111 \rangle$ [192, 311]

6.3.2. Германий. Другой элементарный полупроводник — германий (рис 6.5, б) также имеет непрямую зонную структуру, но минимумы зоны проводимости у него находятся в восьми L-точках на направлениях $\langle 111 \rangle$.

6.3.3. GaAs. В типичном составном полупроводнике GaAs (рис. 6.6, а) максимум валентной и минимум зоны проводимости в k -пространстве оба находятся в Γ -точке. Более высокий локальный минимум в зоне проводимости GaAs находится около точки L.

6.3.4. GaP. GaP (рис. 6.6, б) — непрямоугольный полупроводник с минимумами зоны проводимости по направлениям $\langle 100 \rangle$.

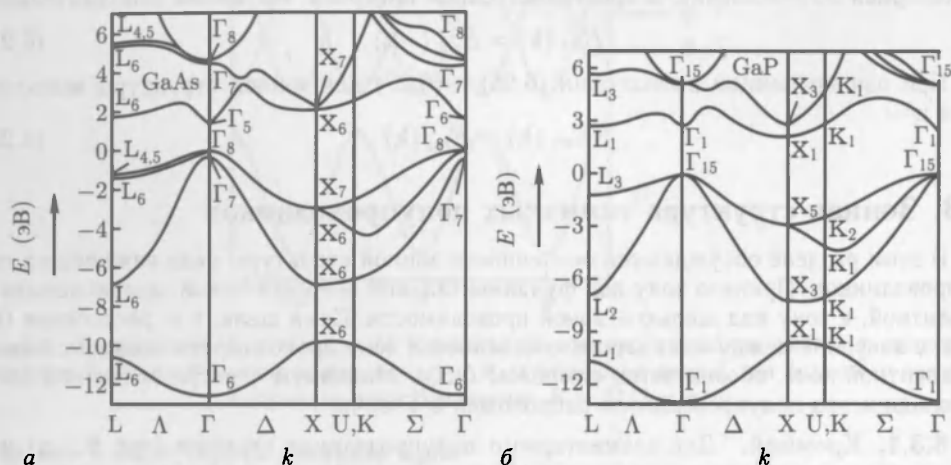


Рис. 6.6. Зонная структура прямозонного GaAs (а) и непрямоугольного GaP (б). У GaAs минимум зоны проводимости находится в Γ -точке, а у GaP — на осях $\langle 100 \rangle$ [192, 311]

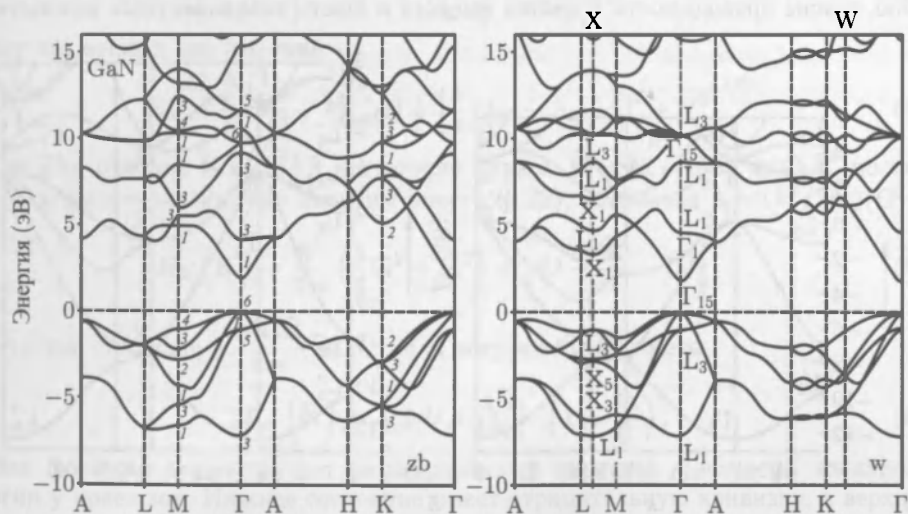


Рис. 6.7. Зонная структура прямозонного GaN в модификации цинковой обманки (слева) и вюрцита (справа). Для удобства сравнения оба спектра приведены в бриллюэновской зоне вюрцита

6.3.5. GaN. GaN (рис. 6.7) — прямозонный полупроводник со структурой вюрцита, но может встречаться и в метастабильной кубической фазе типа цинковой обманки.

6.3.6. Соли свинца. Структура энергетических зон PbS (рис. 6.8), PbSe и PbTe прямая. Однако запрещенная зона у них локализована в L-точке. Аномалия у халькогенидов свинца заключается в том, что у них с ростом атомного веса запрещенная зона не уменьшается монотонно. При 300 К энергия запрещенной зоны у PbS, PbSe и PbTe составляет 0,41, 0,27 и 0,31 эВ соответственно.

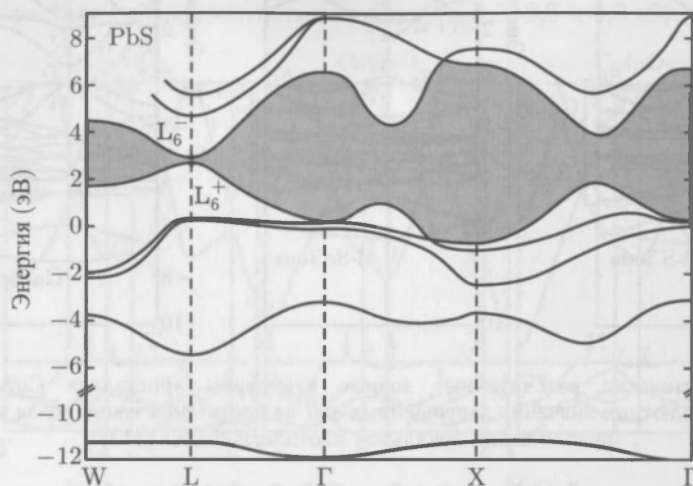


Рис. 6.8. Теоретически рассчитанная зонная структура PbS [312]. Энергетическая щель в точке L указана серым

6.3.7. Халькопириты. Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны для ряда халькопиритных полупроводников приведены в табл. 6.1, а зонные структуры CuAlS₂, CuAlSe₂ и CuGaSe₂ показаны на рис. 6.9.

Таблица 6.1

Запрещенные зоны некоторых халькопиритных полупроводников

Материал	E_g (эВ)	Материал	E_g (эВ)	Материал	E_g (эВ)
CuAlS ₂	3,5	CuGaS ₂	2,5	CuInS ₂	1,53
CuAlSe ₂	2,71	CuGaSe ₂	1,7	CuInSe ₂	1,0
CuAlTe ₂	2,06	CuGaTe ₂	1,23	CuInTe ₂	1,0–1,15
AgAlS ₂	3,13	AgGaS ₂	2,55	AgInS ₂	1,87
AgAlSe ₂	2,55	AgGaSe ₂	1,83	AgInSe ₂	1,24
AgAlTe ₂	2,2	AgGaTe ₂	1,1–1,3	AgInTe ₂	1,0
ZnSiP ₂	2,96	ZnGeP ₂	2,34	ZnSnP ₂	1,66
ZnSiAs ₂	2,12	ZnGeAs ₂	1,15	ZnSnAs ₂	0,73
CdSiP ₂	2,45	CdGeP ₂	1,72	CdSnP ₂	1,17
CdSiAs ₂	1,55	CdGeAs ₂	0,57	CdSnAs ₂	0,26

На рис. 6.10 приведены и сравниваются теоретически рассчитанные зонные спектры GaN и его ближайшего халькопиритного аналога ZnGeN₂. Оба показаны в халь-

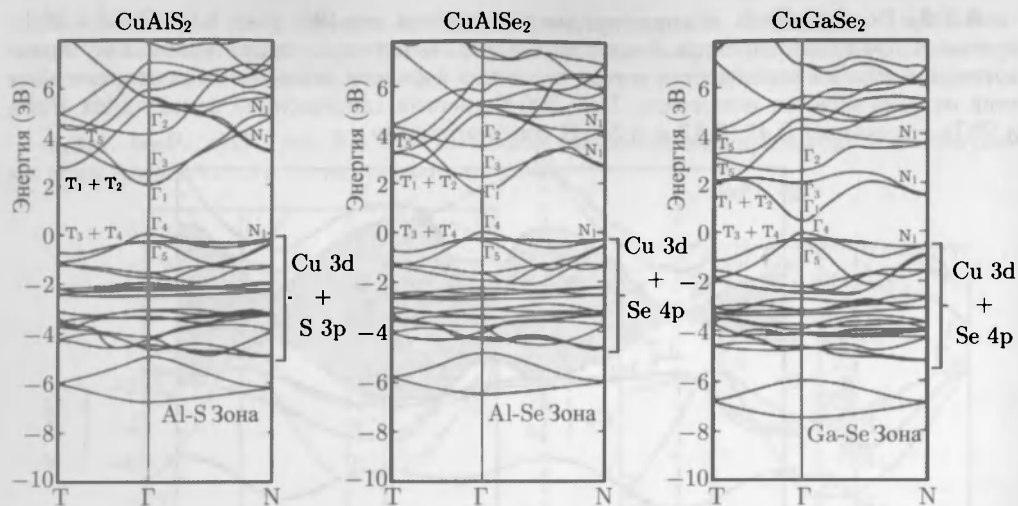


Рис. 6.9. Теоретически рассчитанные зонные структуры кристаллов CuAlS_2 , CuAlSe_2 и CuGaSe_2 . Абсолютные значения запрещенных зон не достаточно точны из-за использования приближения локальной плотности (LDA) [313]

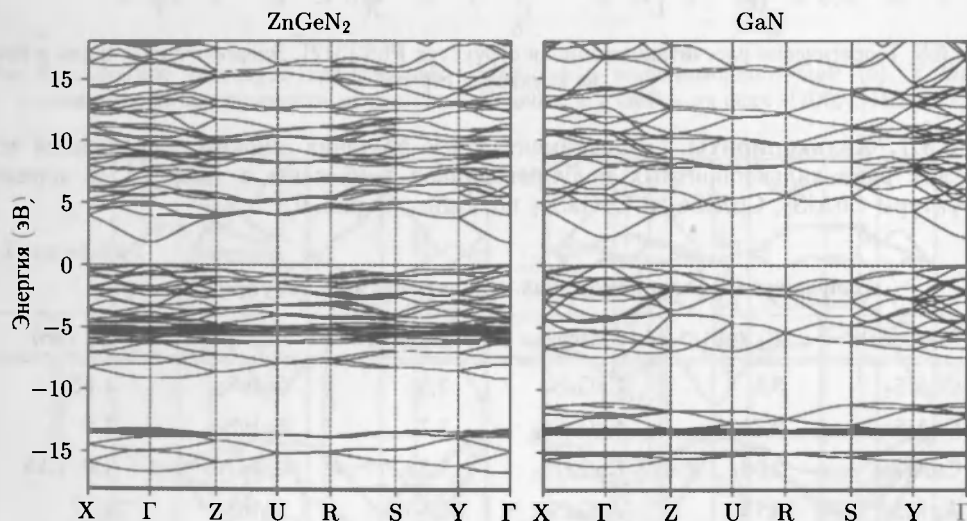


Рис. 6.10. Рассчитанные в приближении локальной плотности (LDA) зонные структуры ZnGeN_2 и родственного ему соединения GaN . Для удобства сравнения оба спектра представлены в зоне Бриллюэна халькопирита (орторомбической) [314]

копиритной (орторомбической) зоне Бриллюэна. Запрещенная зона ZnGeN_2 меньше, чем у GaN на 0,4 эВ, что довольно хорошо воспроизводится расчетом¹⁾ (дающим 0,5 эВ).

¹⁾ За счет использования приближения локальной плотности LDA-расчеты дают заниженную на 1,0 эВ энергию запрещенной зоны.

6.3.8. Делафосситы. На рис. 6.11 показаны рассчитанные теоретически зонные структуры делафосситов CuAlO_2 , CuGaO_2 и CuInO_2 . В них максимум валентной зоны расположен в F-точке, а не в Γ . Прямая щель в Γ -точке уменьшается в последовательности $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{In}$ подобно аналогичной тенденции для AlAs , GaAs и InAs . Однако прямая щель в точках F и L, определяющая край оптического поглощения, напротив, возрастает (экспериментальные значения 3,5, 3,6 и 3,9 эВ).

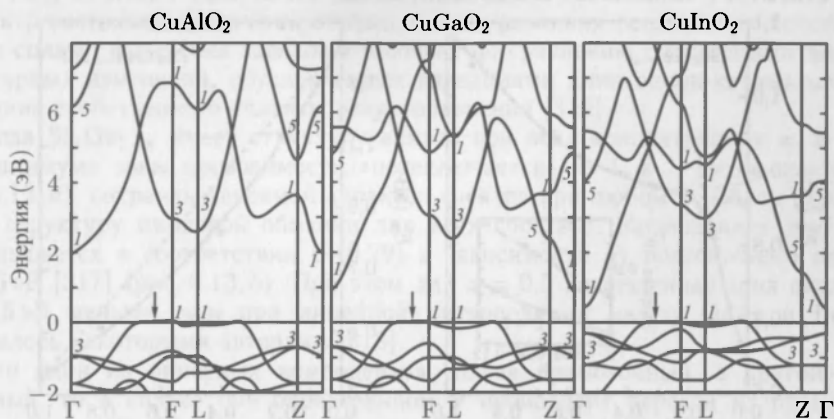


Рис. 6.11. Зонные структуры CuAlO_2 , CuGaO_2 и CuInO_2 , рассчитанные в приближении LDA (недооценивающего абсолютные значения ширины запрещенных зон). Стрелки указывают максимумы валентной зоны, выбранные как начало отсчета энергии для каждого материала [135]

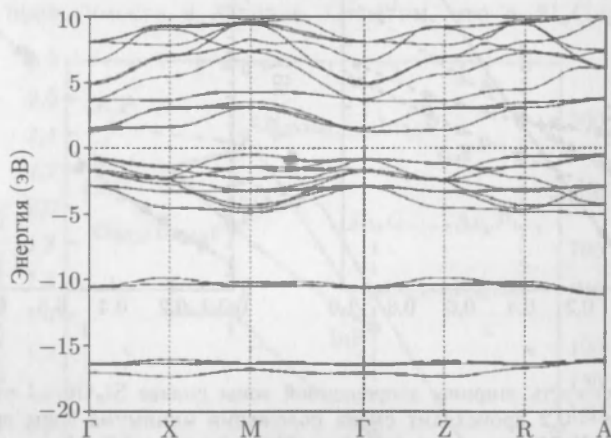


Рис. 6.12. Теоретически рассчитанная зонная структура BaTiO_3 вдоль главных осей симметрии. Уровень Ферми (E_F) использован в качестве начала отсчета энергии [315]

6.3.9. Перовскиты. Рассчитанная зонная структура BaTiO_3 в тетрагональной фазе показана на рис. 6.12. Здесь минимум зоны проводимости находится в Γ -точке, в то время как максимум валентной зоны — в точке M. Расчетная (LDA) ¹⁾ ширина запрещенной зоны здесь также на 1 эВ меньше экспериментального значения $\sim 3,2$ эВ.

¹⁾ LDA — приближение локальной плотности.

6.4. Сплавные полупроводники

В полупроводниковых сплавах ширина и характер запрещенной зоны зависят от состава. Эта зависимость для тройных соединений сильно нелинейна, и для соответствующих аппроксимаций обычно используется подгоночный параметр b (большее частью положительный). Так, например, для состава $A_xB_{1-x}C$ ширина запрещенной

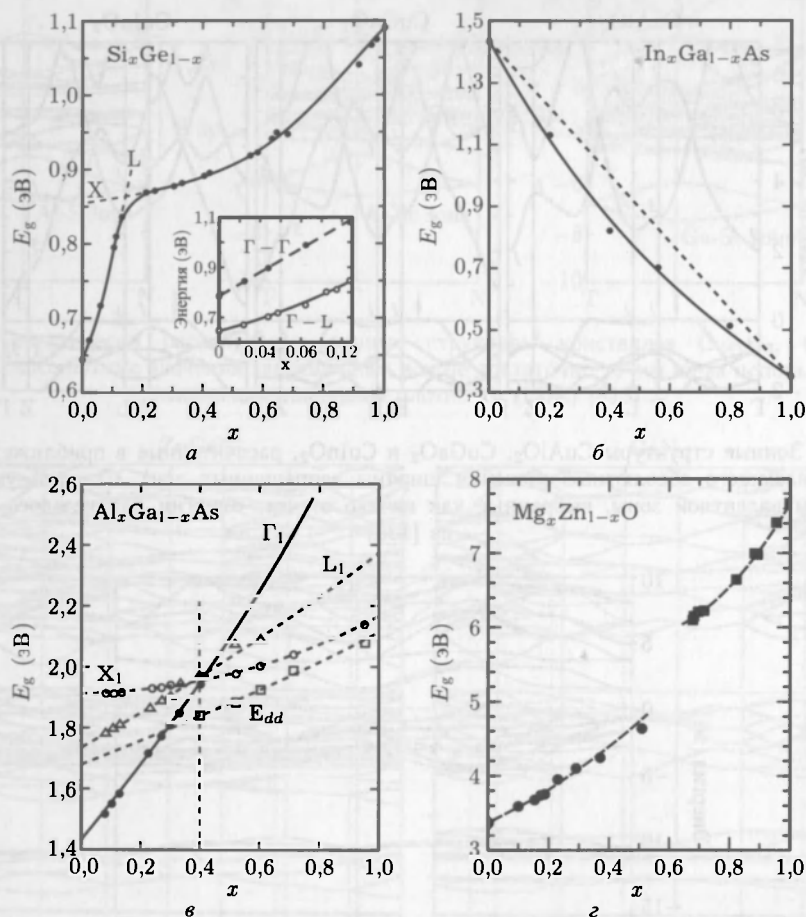


Рис. 6.13. а — зависимость ширины запрещенной зоны сплава Si_xGe_{1-x} от концентрации x ($T = 296$ К), при $x \sim 0,2$ происходит смена положения минимума зоны проводимости от L (обогащенный Ge) к X. На врезке показаны энергии не прямых (Γ -L) и прямых (Γ - Γ) краев поглощения при малом содержании кремния [320]. б — запрещенная зона (при комнатной температуре) $In_xGa_{1-x}As$. Сплошная линия — интерполяция с прогибом ($b = 0,6$ эВ), а штриховая — линейная интерполяция [317]. в — запрещенная зона (при комнатной температуре) тройной системы $Al_xGa_{1-x}As$. При $x < 0,4$ сплав — прямозонный полупроводник, а при $x > 0,4$ — непрямоzonный. E_{dd} — энергетическое положение глубокого донора (см. раздел 7.76) [321]. г — запрещенная зона (при комнатной температуре) в тройной системе $Mg_xZn_{1-x}O$. Данные экспериментов по спектральной эллипсометрии [332, 333] для гексагональной вюрцитной фазы (кружки) и обогащенной Mg кубической фазы каменной соли (квадраты). Штриховые линии — аппроксимация экспериментальных данных с различными значениями параметра прогиба в каждой фазе

зоны записывается как

$$E_g(A_xB_{1-x}C) = E_g(BC) + x[E_g(AC) - E_g(BC)] - bx(1-x). \quad (6.29)$$

Даже при использовании приближения виртуального кристалла (VCA) (см. раздел 3.7.3) величину подгоночного параметра b необходимо предсказывать предварительно. Однако более строгий анализ показывает, что даже подгонка при использовании VCA не может сделать его адекватным. Здесь необходимо учитывать влияние на спектр состояний изменений объема за счет различия решеточных констант компонент сплава, изменения зарядов компонент по сравнению с бинарными аналогами, структурных изменений, обусловленных вариациями длин анион-катионных связей, и влияние свойственного сплавам разупорядочения [316].

Сплав $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ имеет структуру алмаза при всех концентрациях x , а положение минимума зоны проводимости «переключается» из L в X-точку при $x = 0,15$ (рис. 6.13, а), сохраняя непрямой характер спектра при любом x . Сплав $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ имеет структуру цинковой обманки для всех составов. Запрещенная зона прямая и уменьшается в соответствии с (6.29) в зависимости от подгоночного параметра $b = 0,6 \text{ эВ}$ [317] (рис. 6.13, б). При этом для $x = 0,5$ запрещенная зона оказывается на $0,15 \text{ эВ}$ меньше, чем при линейной интерполяции между GaAs и InAs, как сообщалось некоторыми авторами [318].

Если один из бинарных компонентов сплава прямозонный, а другой — непрямозонный, то в сплаве при определенном x происходит переход из прямозонного в непрямозонный полупроводник. Рассмотрим, например, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, где GaAs — прямозонный, а AlAs — непрямозонный материал. При всех значениях x такие кристаллы имеют структуру цинковой обманки. На рис. 6.13, в показаны Γ -, L- и X-минимумы в тройном соединении $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. До концентрации $x = 0,4$ сплав прямозонный. Выше этого значения структура зон сплава непрямозонная с минимумом зоны проводимости в X-точке. Отметим, что в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ постоянная

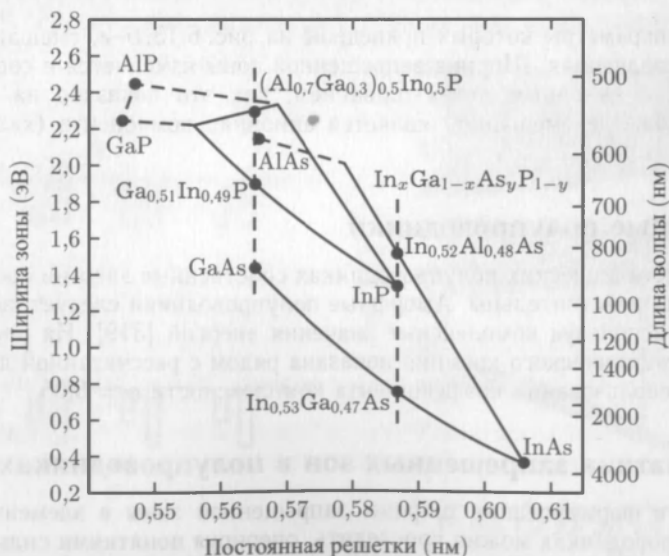


Рис. 6.14. Зависимость ширины запрещенной зоны от постоянной решетки для $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ и $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ (а) (решетки согласуются с GaAs) и $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (б) сплавов (решетки согласуются с InP)

решетки зависит от x очень слабо. Для других сплавов соответствие решеток с GaAs или InP подложками достигается только при некоторых определенных значениях концентрации (рис. 6.14).

Если на бинарных концах компоненты имеют различную кристаллическую структуру, при некотором составе (или диапазоне) происходит соответствующий фазовый переход. Так, например, происходит в $Mg_xZn_{1-x}O$, где ZnO имеет структуру вюрцита, а MgO — структуру каменной соли. Ширина запрещенной зоны $Mg_xZn_{1-x}O$ показана на рисунке 6.13, г. В этом случае каждая фаза имеет свой собственный подгруппочный параметр b .

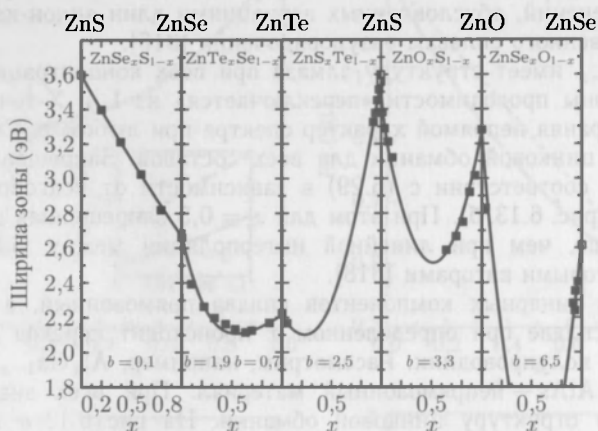


Рис. 6.15. Запрещенная зона для сплавов на основе Zn. Линии отвечают аппроксимации экспериментальных данных формулой (6.29), указаны значения параметров прогиба b . Данные для Zn(S, Se, Te) из [324], для Zn(O, Se/Te) — из [325]

В сплавах, параметры которых приведены на рис. 6.13, б–г, смешанной является катионная составляющая. Ширина запрещенной зоны изменяется с составом и в полупроводниках с анионным перемешиванием, как это показано на рис. 6.15 для тройных сплавов, где смешанной является анионная компонента (халькогениды S, Se, Te и O).

6.5. Аморфные полупроводники

В чисто кристаллических полупроводниках собственные энергии состояний в разрешенных зонах действительны. Аморфные полупроводники следует, вообще говоря, моделировать, используя комплексные значения энергий [319]. На рис. 6.16 зонная структура кристаллического кремния показана рядом с рассчитанной для аморфного кремния при использовании коэффициента комплексности $\alpha = 0,05$.

6.6. Систематика запрещенных зон в полупроводниках

Тенденции в формировании ширины запрещенной зоны в элементарных, III–V и II–VI, полупроводниках можно проследить, оперируя понятиями силы связи и ионности. На рис. 6.17 цветной вклейки ширина запрещенной зоны многих важнейших полупроводников показана как функция постоянной решетки. Для элементарных полупроводников запрещенная зона уменьшается с уменьшением силы связи, т.е. с ростом постоянной решетки ($C \rightarrow Si \rightarrow Ge$). Подобная тенденция наблюдается

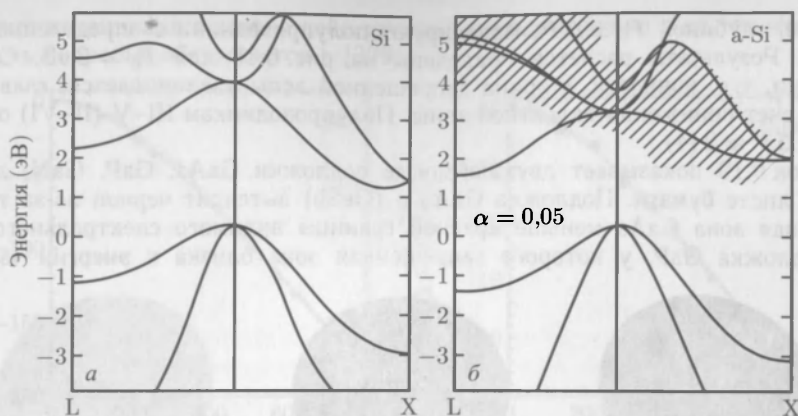


Рис. 6.16. *а* — теоретически рассчитанная зонная структура кристаллического кремния. *б* — теоретически рассчитанная зонная структура аморфного кремния при $\alpha = 0,05$ (см. (3.6)). Сплошные линии обозначают действительные части энергии, заштрихованные площади обозначают области спектра, где пересекаются полосы шириной в удвоенную мнимую часть энергии, центрированные на сплошных линиях [326]

и для полупроводников типа III–V и II–VI. При одинаковых постоянных решетки запрещенная зона растет с ростом ионности, т. е. IV–IV \rightarrow III–V \rightarrow II–VI. Отличным примером этой закономерности является последовательность Ge \rightarrow GaAs \rightarrow ZnSe, все материалы в которой имеют практически одинаковые постоянные решетки.

Такое поведение может быть интерпретировано в рамках модифицированной модели Кронига–Пенни [327] (раздел 6.2.3). Профиль со вдвоенными потенциальными ямами ($b/a = 3$) (рис. 6.18, *а*) здесь выбран, чтобы имитировать сближенные атомные плоскости вдоль направления $\langle 111 \rangle$ в структуре цинковой обманки. Симметричные ямы глубиной P_0 при этом моделируют ковалентные полупроводники, а несим-

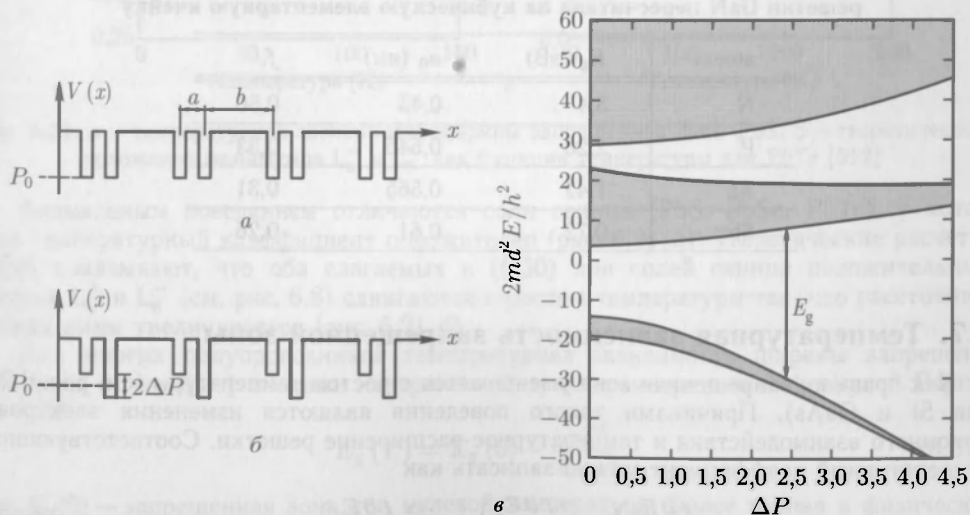


Рис. 6.18. Модель Кронига–Пенни (вдоль $\langle 111 \rangle$, $b/a = 3$) для IV–IV полупроводников (*а*) и III–V (или II–VI) полупроводников (*б*), *в* — результирующая зонная структура ($P_0 = -3$); $d = (b + a)$ [327]

метричные, глубиной $P_0 \pm \Delta P$, моделируют полупроводники с определенной долей ионности. Результаты расчетов приведены на рис. 6.18 для $P_0 = 3$ эВ. С ростом асимметрии, т.е. ионности, ширина запрещенной зоны увеличивается, главным образом, за счет понижения валентной зоны. Полупроводникам III–V (II–VI) отвечают значения $\Delta P \approx 2(4)$.

Рисунок 6.19 показывает двухдюймовые подложки GaAs, GaP, GaN, лежащие на белом листе бумаги. Подложка GaAs и (GeSb) выглядит черной из-за того, что запрещенная зона GaAs меньше красной границы видимого спектрального диапазона. Подложка GaP, у которого запрещенная зона близка к энергии «зеленых»

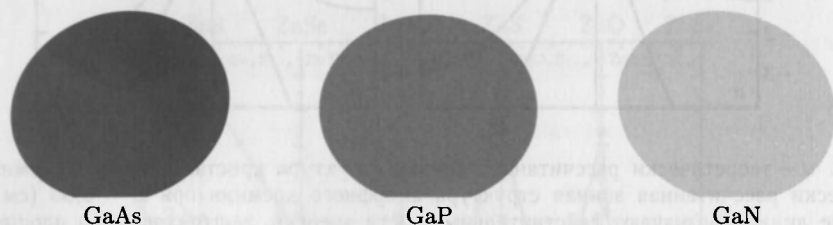


Рис. 6.19. Оптическое изображение двухдюймовой пластины GaAs (слева), GaP (в центре) и GaN (справа). ZnO подложка выглядит похоже на GaN

фотонов, выглядит красной, а подложка GaN, у которого запрещенная зона лежит в ультрафиолетовой области, кажется прозрачной. Как можно видеть из табл. 6.2, последовательности анионов Sb, As, P и N в соединении с Ga отвечает увеличение постоянной решетки и уменьшение ионности. Заметим также, что ширина запрещенной зоны зависит (довольно слабо) и от изотопного состава полупроводника [328].

Таблица 6.2

Сравнение ширины запрещенной зоны, постоянной решетки и ионности полупроводников V группы (галлия) для различных анионов. Постоянная решетки GaN пересчитана на кубическую элементарную ячейку

анион	E_g (эВ)	a_0 (нм)	f_i
N	3,4	0,45	0,50
P	2,26	0,545	0,33
As	1,42	0,565	0,31
Sb	0,72	0,61	0,26

6.7. Температурная зависимость запрещенной зоны

Как правило, запрещенная зона уменьшается с ростом температуры (см. рис. 6.20 для Si и GaAs). Причинами такого поведения являются изменения электрон-фононного взаимодействия и температурное расширение решетки. Соответствующий температурный коэффициент можно записать как

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_T, \quad (6.30)$$

где α — объемный коэффициент термического расширения, а β — объемная сжимаемость. Влияние наличия запрещенной зоны на термодинамическое определение

химического потенциала в законе действующих масс, энтропию и ее температурную зависимость подробно обсуждается в [329].

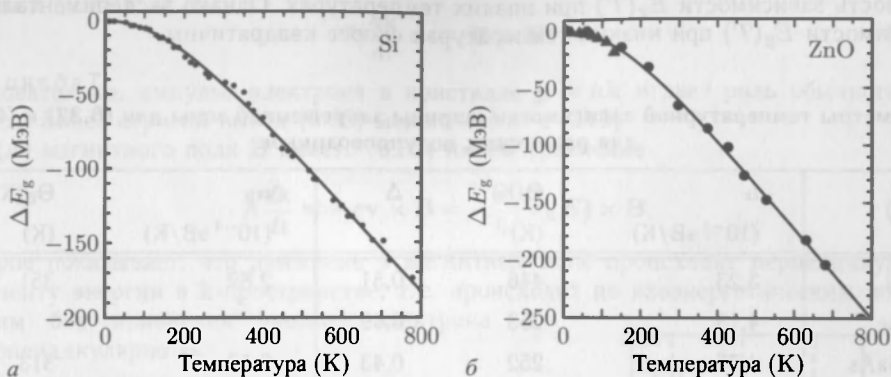


Рис. 6.20. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для Si (а) (данные из [331]) и ZnO (б) (данные фотолуминесценции — треугольники, эллисометрии — кружки). Сплошные линии соответствуют (6.33) и параметрам из табл. 6.3

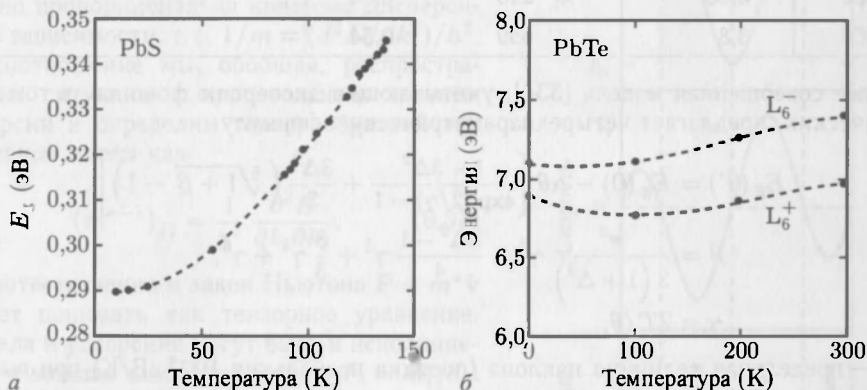


Рис. 6.21. а — температурная зависимость ширины запрещенной зоны PbS. б — теоретическое положение минимумов L_6^+ и L_6^- как функция температуры для PbTe [312]

Аномальным поведением отличаются соли свинца (PbS, PbSe, PbTe), у которых температурный коэффициент положителен (рис. 6.21, а). Теоретические расчеты [330] показывают, что оба слагаемых в (6.30) для солей свинца положительны. Уровни L_6^+ и L_6^- (см. рис. 6.8) сдвигаются с ростом температуры так, что расстояние между ними увеличивается (рис. 6.21, б).

Для многих полупроводников температурная зависимость ширины запрещенной зоны может быть описана эмпирической трехпараметрической формулой Варшни [332]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (6.31)$$

где $E_g(0)$ — запрещенная зона при нулевой температуре. Более точная и физически мотивированная формула (основанная на фоновой модели Бозе-Эйнштейна) дана в [333]:

$$E_g(T) = E_g(0) - 2\alpha_B \theta_B \left[\coth\left(\frac{\theta_B}{2T}\right) - 1 \right], \quad (6.32)$$

где α_B — константа связи, а $k\Theta_B$ — характерная фононная энергия, типичные значения которой приведены в табл. 6.3. Эта модель лучше описывает относительную плавность зависимости $E_g(T)$ при низких температурах. Однако экспериментальные зависимости $E_g(T)$ при низких температурах скорее квадратичны.

Таблица 6.3

Параметры температурной зависимости ширины запрещенной зоны для (6.32) и (6.33) для различных полупроводников

	α (10^{-4} эВ/К)	$\Theta(K)$ (К)	Δ	α_B (10^{-4} эВ/К)	$\Theta_B(K)$ (К)
Si	3,23	446	0,51	2,82	351
Ge	4,13	253	0,49		
GaAs	4,77	252	0,43	5,12	313
InP	3,96	274	0,48		
InAs	2,82	147	0,68		
ZnSe	5,00	218	0,36		
ZnO	3,8	659	0,54		

Более совершенная модель [334], учитывающая дисперсию фононов, в том числе и оптических, предлагает четырехпараметрическую формулу

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha\theta \left[\frac{1 - 3\Delta^2}{\exp(2/\gamma) - 1} + \frac{3\Delta^2}{2} \left(\sqrt[6]{1 + \beta} - 1 \right) \right],$$

$$\beta = \frac{\pi^2}{3(1 + \Delta^2)} \gamma^2 + \frac{3\Delta^2 - 1}{4} \gamma^3 + \frac{8}{3} \gamma^4 + \gamma^6, \quad (6.33)$$

$$\gamma = 2T/\theta,$$

где α — предельная величина наклона (порядка нескольких 10^{-4} эВ/К) при высоких температурах, Θ — эффективная усредненная температура фононов, а величина Δ связана с дисперсией фононного спектра (ее типичные значения лежат между нулем (модель Бозе–Эйнштейна) и величиной $3/4$).

6.8. Дисперсия электронов

6.8.1. Уравнение движения электронов. Уравнение движения электронов в полупроводниках, характеризующихся специфической (зонной) дисперсией энергии, безусловно, отличается от закона Ньютона $\mathbf{F} = d(m\mathbf{v})/dt$ для движения электронов в вакууме. Вместо этого приходится рассматривать распространение соответствующих квантовомеханических волновых пакетов с групповой скоростью

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}). \quad (6.34)$$

Таким образом, влияние кристалла и его периодического потенциала учитываются в уравнениях движения через дисперсионные зависимости.

Когда электрическое поле \mathcal{E} действует на электрон в течение промежутка времени δt , оно совершает работу $\delta E = -e\mathcal{E}v_g\delta t$. Это изменение энергии приводит

к изменению электронного волнового вектора k согласно формуле $\delta E = dE/dk \delta k = v_g \delta k$, из которой следует $\hbar dk/dt = -e\mathcal{E}$, что можно записать как действие внешней силы \mathbf{F}

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -e\mathbf{E} = \mathbf{F}. \quad (6.35)$$

Следовательно, импульс электрона в кристалле $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ играет роль обычного импульса. Более строгий вывод (6.35) можно найти в [310].

Для магнитного поля \mathbf{B} вместо (6.35) имеем уравнение

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B} = -\frac{e}{\hbar} (\nabla_{\mathbf{k}} E) \times \mathbf{B}, \quad (6.36)$$

которое показывает, что движение в магнитном поле происходит перпендикулярно градиенту энергии в \mathbf{k} -пространстве, т.е. происходит по изоэнергетическим поверхностям без изменения энергии электрона и перпендикулярно \mathbf{B} .

6.8.2. Эффективная масса электрона.

Из закона дисперсии свободного электрона $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ следует, что масса частицы обратно пропорциональна кривизне дисперсионной зависимости, т.е. $1/m = (d^2 E / dk^2) / \hbar^2$. Это соотношение мы, обобщая, распространим на ситуации с произвольным законом дисперсии и определим тензор обратной эффективной массы как

$$(m^{*-1})_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (6.37)$$

Соответственно и закон Ньютона $\mathbf{F} = m^* \dot{\mathbf{v}}$ следует понимать как тензорное уравнение, т.е. сила и ускорение могут быть и неколлинеарны, а каждая компонента силы $F_i = m_{ij}^* a_j$. Соответственно для определения ускорения необходимо использовать обратный тензор эффективной массы $\mathbf{a} = (m^*)^{-1} \mathbf{F}$. На рис. 6.22 схематически показаны: дисперсия энергии самой нижней зоны проводимости в типичном полупроводнике и зависимости скорости электрона и его эффективной массы от квазиимпульса.

Согласно (6.25), отношение эффективной массы к массе свободного электрона порядка отношения ширины запрещенной зоны к энергии свободного электрона $m^*/m \approx U/\lambda$. Для типичных полупроводников ширина разрешенной (валентной) зоны порядка 20 эВ, а запрещенной $\approx 0,2$ –2 эВ. Следовательно, можно ожидать, что эффективная масса будет в 10–100 раз меньше массы свободного электрона. Кроме того, наблюдается, хотя и довольно грубо, закономерность $m^* \propto E_g$ (рис. 6.23.)

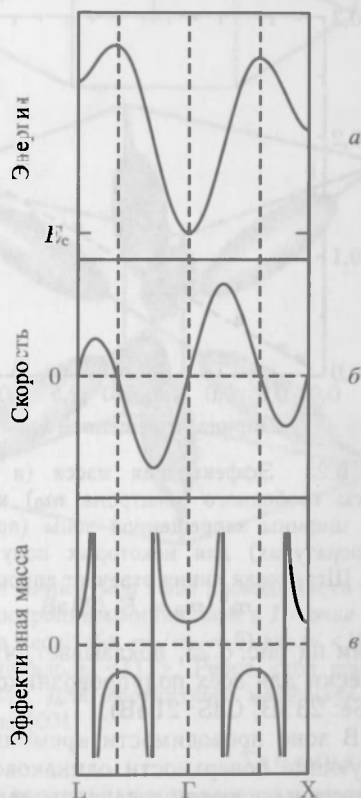


Рис. 6.22. Схематические диаграммы дисперсии электрона $E(\mathbf{k})$ в типичном полупроводнике (а) и соответствующих: скорости носителей $\sim \partial E / \partial k$ (б) и эффективной массы $\sim \partial^2 E / \partial k^2$ (в)

Так называемая $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ теория [331] (см. приложение F) предсказывает связь эффективной массы электрона с матричным элементом импульса \mathbf{p}_{cv} .

$$\mathbf{p}_{cv} = \langle c | \mathbf{p} | v \rangle = \int_{\Omega_0} u_{c,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} u_{v,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (6.38)$$

между блоховскими функциями $|c\rangle$ и $|v\rangle$ зоны проводимости и валентной (Ω_0 — объем элементарной ячейки)

$$|c\rangle = u_{c,\mathbf{k}_c}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_c \mathbf{r}) \quad (6.39a)$$

$$|v\rangle = u_{v,\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_v \mathbf{r}). \quad (6.39b)$$

Как правило, зависимость этого матричного элемента от \mathbf{k} пренебрежимо мала. Матричный элемент импульса будет также важен для оптических переходов между зоной проводимости и валентной зоной (раздел 9.4). Кроме того, в расчетах часто используется энергетический параметр

$$E_p = \frac{2|\mathbf{p}_{cv}|^2}{m_0} \quad (6.40)$$

и объемный матричный элемент импульса M_b^2

$$M_b^2 = \frac{1}{3} |\mathbf{p}_{cv}|^2 = \frac{m_0}{6} E_p. \quad (6.41)$$

Для определения эффективной массы электрона $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ теория дает формулу¹⁾

$$\begin{aligned} \frac{m_0}{m_e^*} &= 1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_0} \right) = \\ &= 1 + E_p \frac{E_g + 2\Delta_0/3}{E_g(E_g + \Delta_0)} \approx \\ &\approx 1 + \frac{E_p}{E_g + \Delta_0/3} \approx \frac{E_p}{E_g}. \end{aligned} \quad (6.42)$$

Ее сравнение с данными, приведенными на рис. 6.23, показывает, что величина $E_p \approx 20$ эВ примерно одинакова практически для всех полупроводников [336] (InAs: 22,2 эВ, GaAs: 25,7 эВ, InP: 20,4 эВ, ZnSe: 23 эВ, CdS: 21 эВ).

В зоне проводимости кремния имеются 6 эквивалентных минимумов. Соответствующие поверхности одинаковой энергии схематически показаны на рис. 6.24, в. Эллипсоиды вытянуты вдоль направления $\langle 100 \rangle$, а продольная масса в этом направлении больше, чем поперечные массы в двух перпендикулярных направлениях (табл. 6.4). В качестве примера запишем дисперсионную формулу в окрестности одного из $[100]$ минимумов

$$E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \left(\frac{(\mathbf{k}_x - \mathbf{k}_x^0)^2}{2m_l} + \frac{k_y^2 + k_z^2}{2m_t} \right), \quad (6.43)$$

где \mathbf{k}_x^0 координата самого минимума зоны проводимости.

¹⁾ Δ_0 — спин орбитальное расщепление (см. раздел 6.9.2).

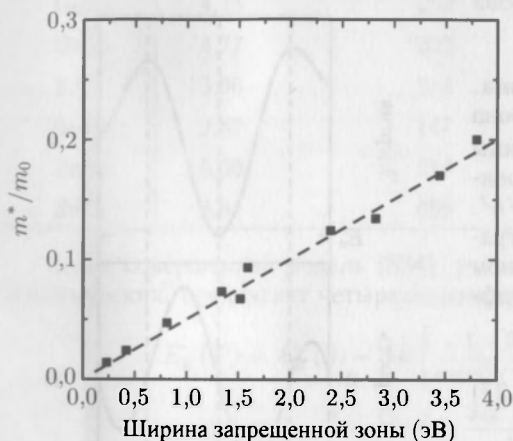


Рис. 6.23. Эффективная масса (в единицах массы свободного электрона m_0) как функция ширины запрещенной зоны (при низких температурах) для некоторых полупроводников. Штриховая линия отвечает аппроксимации $m^*/m_0 = E_g/20$ эВ

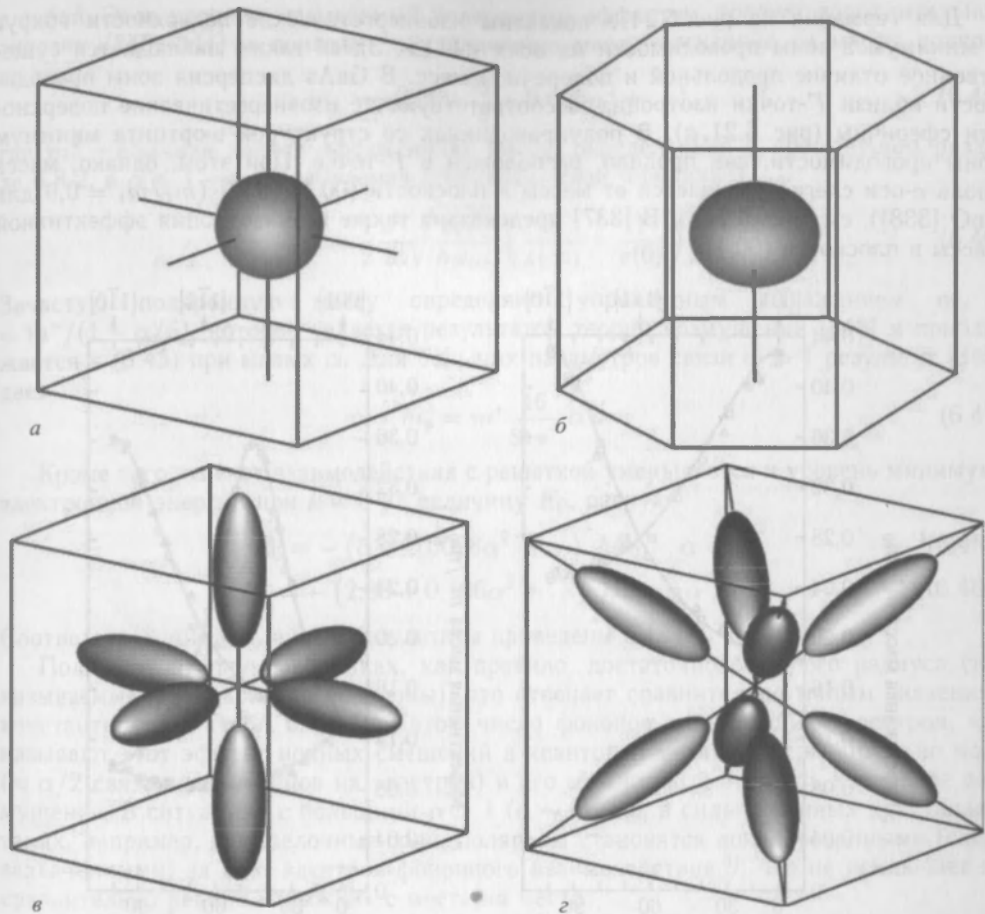


Рис. 6.24. Эллипсоиды постоянной энергии в окрестности минимумов зоны проводимости для GaAs с изотропным минимумом в Γ -точке (а), ZnO с анизотропным минимумом в Γ -точке (б), в — кремний с шестью эквивалентными минимумами (не в масштабе, $m_l/m_t = 5$) вдоль $\langle 100 \rangle$ и г — германий с восемью эквивалентными минимумами вдоль $\langle 111 \rangle$. Ребра куба ориентированы по $\langle 100 \rangle$ направлениям кубического кристалла. Для вюртцитного материала (б) вертикальная ось направлена $[001]$

Таблица 6.4

Оси расположения эллипсоидов эффективных масс, продольная и поперечные массы для некоторых полупроводников в отношении к массе свободного электрона m_0

	Направления локализации	m_l	m_t	m_l/m_t	Ссылка
Si	{110}	0,98	0,19	5,16	[339]
Ge	{111}	1,59	0,082	19,4	[339]
ZnO	[00.1]	0,21	0,24	0,88	[340]
CdS	[00.1]	0,15	0,17	0,9	[341]

Для германия на рис. 6.24, *г* показаны изоэнергетические поверхности вокруг 8 минимумов зоны проводимости на осях $\langle 111 \rangle$. Здесь также наблюдается существенное отличие продольной и поперечной масс. В GaAs дисперсия зоны проводимости вблизи Γ -точки изотропна, а соответствующие изоэнергетические поверхности сферичны (рис. 6.21, *а*). В полупроводниках со структурой вюрцита минимум зоны проводимости, как правило, расположен в Γ -точке. При этом, однако, масса вдоль c -оси слегка отличается от массы в плоскости (00.1) [337] ($m_l/m_t = 0,9$ для ZnO [338]), см. рис. 6.24, *б*. В [337] предсказана также и анизотропия эффективной массы в плоскости (00.1).

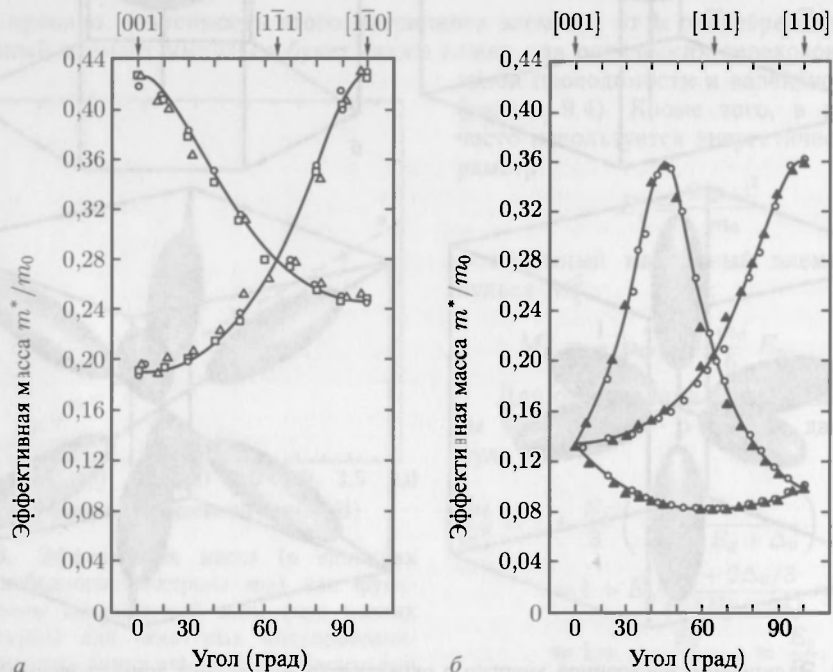


Рис. 6.25. Циклотронная масса (при $T = 4$ K) в Si (*а*) и Ge (*б*) для магнитного поля, вектор которого расположен в различных азимутальных направлениях θ плоскости (110). Экспериментальные данные и согласующие кривые (сплошные линии) по формуле (6.44) с $m_l = 0,98$, $m_t = 0,19$ (*а*) и $m_l = 1,58$, $m_t = 0,082$ (*б*) [339]

Зависимость эффективной массы от направления может быть непосредственно измерена в экспериментах по циклотронному резонансу при изменении направления магнитного поля. На рис. 6.25 поле \mathbf{B} перпендикулярно плоскости (110) с различными азимутальными направлениями. Когда вектор статического магнитного поля \mathbf{B} составляет угол θ с продольной осью изоэнергетической поверхности, обратная эффективная масса выражается как [342]

$$\frac{1}{m^*} = \sqrt{\frac{\cos^2 \theta}{m_l^2} + \frac{\sin^2 \theta}{m_l m_t}}. \quad (6.44)$$

6.8.3. Полярная масса. В ионных решетках электрон поляризует ионную систему, вызывая соответствующие смещения ионов из их положений равновесия. Когда электрон движется, ему приходится «тащить» эти ионные смещения вместе

с собой. Этот процесс, называемый поляронным эффектом, требует дополнительной энергии [343, 344] и приводит к увеличению массы электрона до массы полярона m_p ¹⁾

$$m_p = m^* \left(1 + \frac{\alpha}{6} + 0,025\alpha^2 + \dots \right), \quad (6.45)$$

где m^* — обычная зонная эффективная масса, определенная в предыдущем разделе 6.8.2, а $\alpha \leq 1$ — так называемая константа связи Фрелиха²⁾

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar\omega_{LO}}} \left(\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right). \quad (6.46)$$

Зачастую поляронную массу определяют упрощенным выражением $m_p = m^*/(1 - \alpha/6)$, которое является результатом теории возмущений [343] и приближается к (6.45) при малых α . Для больших параметров связи $\alpha \gg 1$ результат [345] дает

$$m_p = m^* \frac{16}{\pi^4} \alpha^4. \quad (6.47)$$

Кроме того, за счет взаимодействия с решеткой уменьшается и уровень минимума электронной энергии при $k = 0$ на величину E_0 , равную

$$E_0 = -(\alpha + 0,0098\alpha^2 + \dots) \hbar\omega_0, \quad \alpha \leq 1, \quad (6.48a)$$

$$E_0 = -(2,83 + 0,106\alpha^2 + \dots) \hbar\omega_0, \quad \alpha \gg 1. \quad (6.48b)$$

Соответствующие численные результаты приведены в [347].

Полярны в полупроводниках, как правило, достаточно большого радиуса (так называемые фрелиховские полярны), что отвечает сравнительно малым значениям константы связи (табл. 6.5). При этом число фононов, «одевающих» электрон, как называют этот эффект ионных смещений в квантовой механике, сравнительно мало ($\approx \alpha/2$ связанных фононов на электрон) и его можно рассматривать как малое возмущение. В ситуациях с большими $\alpha > 1$ ($\alpha \sim 6$), как в сильно ионных кристаллах, таких, например, как щелочные соли, полярны становятся локализованными (самозахваченными) за счет электрон-фононного взаимодействия³⁾, что не исключает их сравнительно редкие «прыжки» с места на место.

Таблица 6.5

Фрелиховская константа связи для различных полупроводников

GaSb	GaAs	GaP	GaN	InSb	InAs	InP	InN
0,025	0,068	0,201	0,48	0,022	0,045	0,15	0,24
3C-SiC	Zn	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CsTe
0,26	1,19	0,63	0,43	0,33	0,51	0,46	0,35

¹⁾ Для проведения соответствующих расчетов необходима диаграммная техника теории многих частиц; лучшие решения здесь были получены с использованием фейнмановских диаграмм [344, 346].

²⁾ Эта константа есть часть матричного элемента гамильтониана электрон-фононного взаимодействия и обусловлена электрическим полем LO-фононов в соответствии с формулой (5.51).

³⁾ Можно считать, что электрон, сильно поляризуя решетку, сам «выкапывает» себе потенциальную яму, из которой не может «выскочить».

6.8.4. Непараболичность электронной массы. Закон электронной дисперсии у минимумов зоны проводимости можно считать параболическим только для сравнительно малых значений волновых векторов \mathbf{k} . По мере удаления от экстремума все более важным становится отличие дисперсии от идеальной параболы (см., например, рис. 6.6). Этот эффект называют непараболичностью. Как правило, при этом энергия состояния начинает увеличиваться с ростом k медленнее, чем это следует из параболической модели, что может быть описано в рамках так называемой двухуровневой модели с дисперсионной зависимостью

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} = E \left(1 + \frac{E}{E_0^*} \right), \quad (6.49)$$

где $E_0^* > 0$ — параметр непараболичности (параболической зоне отвечает $E_0^* = \infty$). Непараболичность дисперсии в GaAs демонстрирует рис. 6.26, а. При больших k

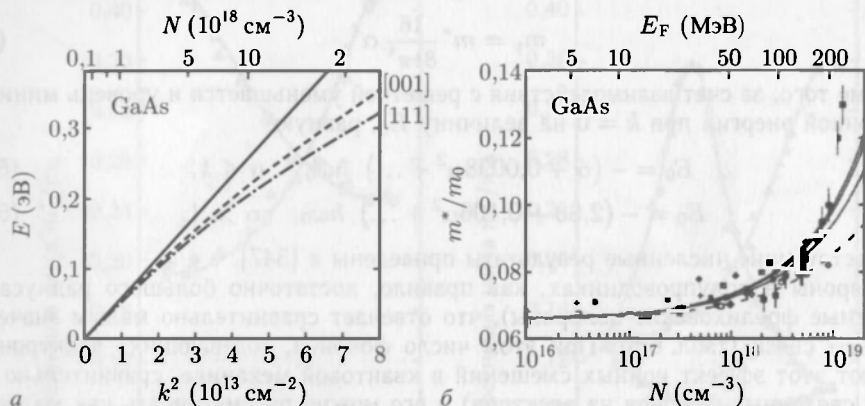


Рис. 6.26. а — дисперсия зоны проводимости GaAs. Сплошная линия отвечает параболическому закону (постоянная эффективная масса). Штриховая (штрих-пунктирная) линия отвечает дисперсии при \mathbf{k} вдоль направления [001] ([111]) согласно пятиуровневой $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели (5LM). б — циклотронная эффективная масса в GaAs как функция положения уровня Ферми (верхняя ось абсцисс) и соответствующей электронной концентрации (нижняя ось абсцисс). Штриховая линия соответствует двухуровневой $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели (2LM) (формула (6.50) с $E_0^* = 1,52$ эВ). Сплошные линии отвечают 5LM-модели для трех главных направлений магнитного поля. Различные символы соответствуют экспериментальным данным из различных источников [349]

кривизна спектра уменьшается, а следовательно, эффективная масса становится зависящей от энергии, увеличиваясь с ее ростом. Выражение (6.49) приводит к соответствующей энергозависимой эффективной массе

$$m^*(E) = m_0^* \left(1 + \frac{2E}{E_0^*} \right), \quad (6.50)$$

где m_0^* означает эффективную массу при $\mathbf{k} = 0$. Теоретические и экспериментальные данные об эффективной массе электрона в GaAs показаны на рисунке 6.26, б.

6.9. Дисперсионные зависимости дырок

6.9.1. Концепция дырок. Дырки — это отсутствующие электроны в почти полностью заполненных зонах. Волновое уравнение Шредингера для дырок (незанятых электронных состояний) было выведено Гейзенбергом для интерпретации эффекта

Холла. Эта концепция полезна для описания свойств носителей заряда у вершины валентной зоны. Дырки — это новые квазичастицы, закон дисперсии которых схематично показан на рис. 6.27 в сравнении с электронной дисперсией у потолка валентной зоны. Волновой вектор (черный кружок на рис. 6.27) связан с волновым вектором отсутствующего электрона (пустой кружок на рис. 6.27) очевидным соотношением $k_h = -k_e$. Энергия дырки $E_h(k_h) = -E_e(k_e)$, если $E_V = 0$, а в общем случае $E_h(k_h) = -E_e(k_e) + 2E_V$. Энергия дырок тем больше, чем глубже от потолка валентной зоны она находится, т. е. чем ниже энергетическое состояние отсутствующего электрона. Скорость дырки $v_h = \hbar^{-1} \sigma k_h E_h$ такая же, как и у электрона, а заряд положителен, $+e$. Эффективная масса дырки у потолка валентной зоны положительна, $m_h^* = -m_e^*$. Следовательно, дрейфовые скорости электронов и дырок противоположны друг другу. Результирующий электрический ток, разумеется, направлен одинаково.

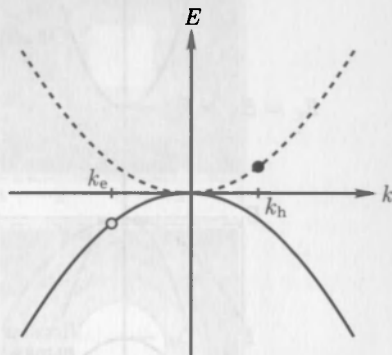


Рис. 6.27. Дисперсия дырок (штриховая линия) по отношению к реальной дисперсии электронов (сплошная линия) в валентной зоне

6.9.2. Соотношение дисперсии для дырок. Валентная зона в Γ -точке 3-кратно вырождена, поскольку в ее основе лежат три связывающих р-орбиты атомов. Сложение спинового $s = 1/2$ и орбитального $l = 1$ чисел дает для полного углового момента значения $j = 1/2$ и $j = 3/2$. Состояния с $j = 3/2$ в Γ -точке любого полупроводника со структурой цинковой обманки вырождены и называются тяжелыми дырками (hh), у которых $m_j = \pm 3/2$, и легкими дырками (lh) с $m_j = \pm 1/2$. По названию ясно, как различаются законы дисперсии этих состояний (рис. 6.28, а). Два состояния с $m_j = \pm 1/2$ ($l = 1/2$) образуют так называемую отщепленную зону, поскольку их энергия сдвинута вниз на Δ_0 за счет спин-орбитального взаимодействия. Состояния этой нижней подзоны называют отщепленными (s-o) дырками.

Спин-орбитальное взаимодействие увеличивается с ростом атомного порядкового номера Z аниона, где в основном и сосредоточены электроны валентной зоны (рис. 6.29). Детальное обсуждение спин-орбитального расщепления в полупроводниках с решеткой типа цинковой обманки приведено в работе [350].

У всех типов дырок различные массы. В окрестности Γ -точки дисперсию легких и тяжелых дырок можно описывать формулой

$$E(k) = Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_x^2k_z^2)]^{1/2}. \quad (6.51)$$

Здесь знак «+» отвечает тяжелым дыркам, а знак «-» легким. Дисперсия как легких, так и тяжелых дырок в плоскости (001) зависит от азимутального угла. Такое поведение дисперсии, изображенное на рис. 6.28, б, называют гофрированием. Для GaAs характер гофрировки спектра у края валентной зоны показан на рис. 6.30. Дисперсионную формулу (6.51) можно записать, используя угловые координаты [351]. Отщепленные дырки имеют изотропную дисперсию

$$E(k) = -\Delta_0 + Ak^2. \quad (6.52)$$

Численные значения A, B, C^2 и Δ_0 для ряда важнейших полупроводников приведены в табл. 6.6. Часто структуру валентной зоны описывают параметрами

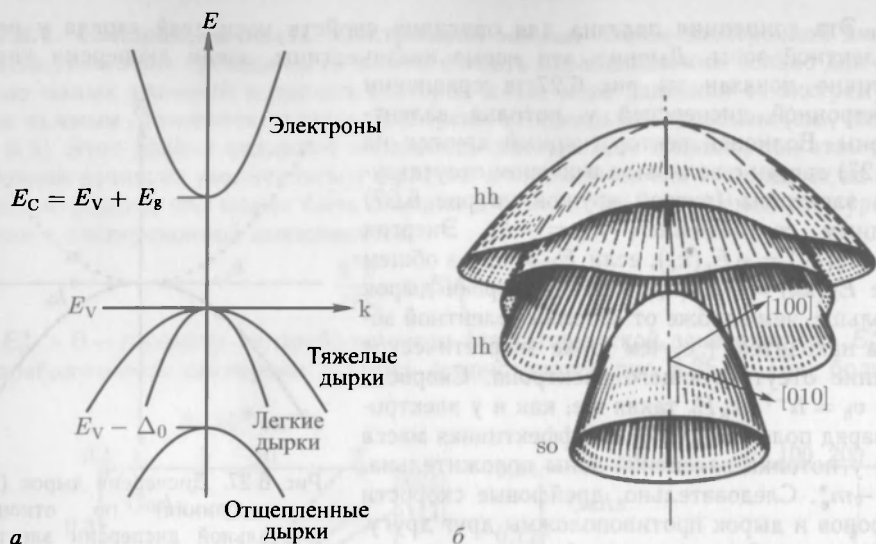


Рис. 6.28. *а* — упрощенная зонная структура с зоной проводимости и тремя валентными зонами и *б* — трехмерная визуализация зависимости энергии E от (k_x, k_y) в валентной зоне германия с учетом гофрировки из [352]

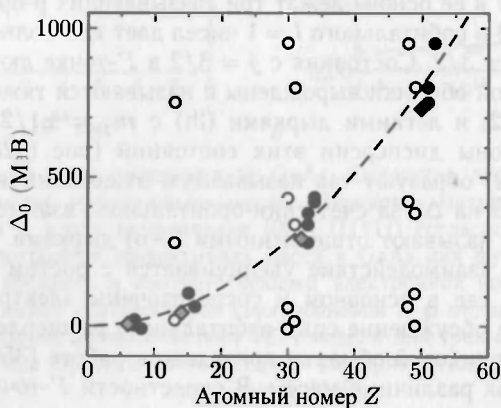


Рис. 6.29. Спин-орбитальное расщепление Δ_0 для простых (ромбы) и сложных III-V и II-VI (кружки) полупроводников. Данные представлены светлыми (черными) кружками как функция порядкового номера атома катиона (аниона). Очевидно, Δ_0 коррелирует с Z аниона. Штриховая линия пропорциональна Z^2

Латтинжера γ_1 , γ_2 и γ_3 , значения которых могут быть выражены через A, B, C

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 = -A, \quad (6.53a)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_2 = -\frac{B}{2}, \quad (6.53б)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_3 = \frac{\sqrt{B^2 + C^2/3}}{2}. \quad (6.53в)$$

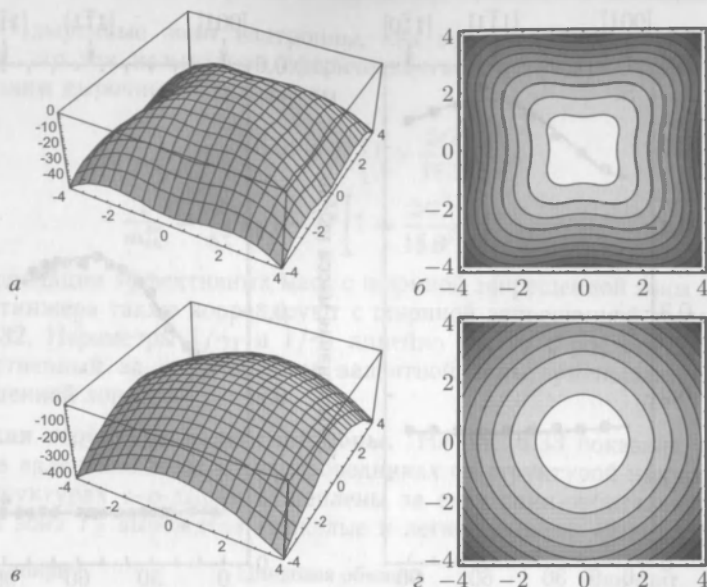


Рис. 6.30. Дисперсия в плоскости (k_x, k_y) у потолка валентной зоны в GaAs. *а, б* — тяжелых дырок; *в, г* — легких дырок. *а, в* — 3D-визуализация дисперсии, показанной на *б, г*, с помощью изолиний в плоскости (k_x, k_y) (*б* и *г* имеют различный масштаб по шкале энергий)

Таблица 6.6

Параметры валентной зоны для ряда важнейших полупроводников (для (6.51)) *A* и *B* в единицах $(\hbar^2/2m_0)$, C^2 в единицах $(\hbar^2/2m_0)^2$ и Δ_0 в эВ. [192, 353, 354]

Материал	<i>A</i>	<i>B</i>	C^2	Δ_0
C	-4,24	• -1,64	9,5	0,006
Si	-4,28	-0,68	24	0,044
Ge	-13,38	-8,5	173	0,295
GaAs	-6,9	-4,4	43	0,341
InP	-5,15	-1,9	21	0,11
InAs	-20,4	-16,6	167	0,38
ZnSe	-2,75	-1,0	7,5	0,43

Массы дырок в различных направлениях можно получить из (6.51). Так, например, массы вдоль направления $[001]$, т.е. $\hbar^2/(\partial^2 E(k)/\partial k_x^2)$ при $k_y = 0$ и $k_z = 0$ равны

$$\frac{1}{m_{hh}^{\parallel v}} = \frac{2}{\hbar^2} (A + B), \quad (6.54a)$$

$$\frac{1}{m_{lh}^{100}} = \frac{2}{\hbar^2} (A - B). \quad (6.54б)$$

Анизотропию дырочных масс, исследованную в экспериментах методом циклотронного резонанса, иллюстрируют данные рис. 6.31. Зависимость эффективных масс

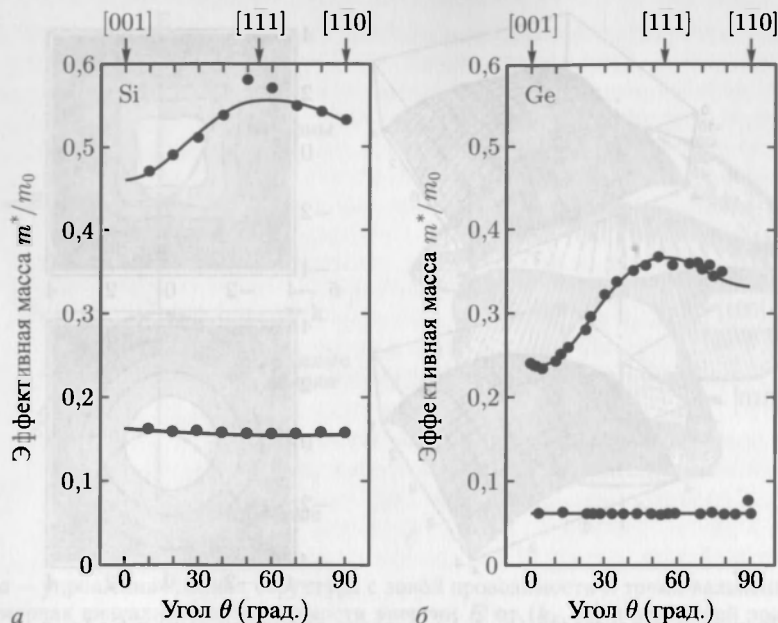


Рис. 6.31. Циклотронные ($T = 4$ К) эффективные массы (легких и тяжелых) дырок в Si (а) и Ge (б) при магнитном поле в плоскости (100) и различных азимутальных направлениях θ . Экспериментальные данные (символы) и подгоночные кривые по формуле (6.55) (сплошные линии) [339]

тяжелых (верхний знак) и легких (нижний знак) дырок от угла θ между магнитным полем и направлением [001] в кубических полупроводниках дается выражением [339]

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{A \pm \sqrt{B^2 + C^2/4}} \left\{ \frac{C^2(1 - 3\cos^2\theta)^2}{64\sqrt{B^2 + C^2/4} [A \pm \sqrt{B^2 + C^2/4}]} + \dots \right\}. \quad (6.55)$$

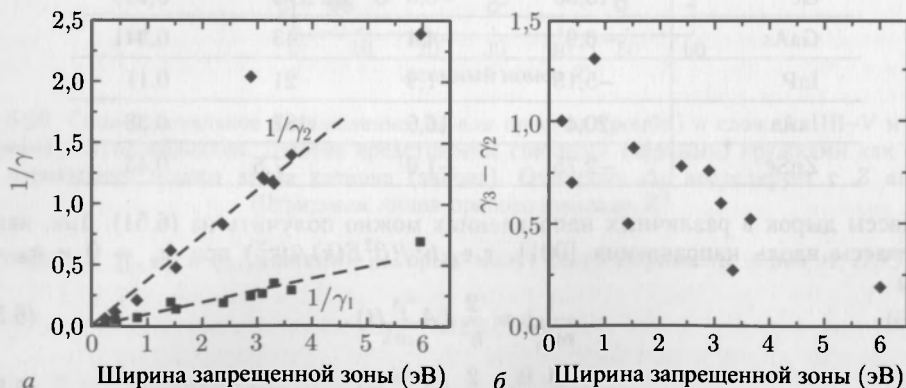


Рис. 6.32. Параметры Латтинжера для различных III-V полупроводников в зависимости от ширины запрещенной зоны. а — γ_1^{-1} (квадраты) и γ_2^{-1} (ромбы). б — $\gamma_3 - \gamma_2$ в зависимости от ширины запрещенной зоны

При $C^2 = 0$ дырочные зоны изотропны, как это очевидно из (6.51). В этом случае $\gamma_2 = \gamma_3$, это так называемая сферическая аппроксимация. Усредненные по всем направлениям дырочные массы равны

$$\frac{1}{m_{hh}^{av}} = \frac{2}{\hbar^2} \left(A + B \left[1 + \frac{2C^2}{15B^2} \right] \right), \quad (6.56a)$$

$$\frac{1}{m_{lh}^{av}} = \frac{2}{\hbar^2} \left(A - B \left[1 + \frac{2C^2}{15B^2} \right] \right). \quad (6.56b)$$

Подобно корреляции эффективных масс с шириной запрещенной зоны (рис. 6.23), параметры Латтинжера также коррелируют с шириной запрещенной зоны как показано на рис. 6.32. Параметры $1/\gamma_1$ и $1/\gamma_2$ линейно растут с ростом E_g . Параметр $\gamma_3 - \gamma_2$, ответственный за гофрирование валентной зоны, уменьшается с ростом ширины запрещенной зоны.

6.9.3. Тонкая структура валентной зоны. На рис. 6.33 показана схематично структура краев валентной зоны в полупроводниках со структурой цинковой обманки. В таких структурах s-о-дырки отщеплены за счет спин-орбитального взаимодействия Δ_{so} , а зона Γ_8 вырождена (тяжелые и легкие дырки). Вырождение дырок

Халькопирит D_{2d}		Цинковая обманка T_d		Вюртцит C_{6v}	
$\Delta_{so} > 0$	$\Delta_{so} = 0$	$\Delta_{so} = 0$	$\Delta_{so} > 0$	$\Delta_{so} > 0$	$\Delta_{so} < 0$
$\Delta_{cf} < 0$	$\Delta_{cf} < 0$	$\Delta_{cf} = 0$	$\Delta_{cf} = 0$	$\Delta_{cf} > 0$	$\Delta_{cf} > 0$
Γ_6	Γ_1	Γ_1	Γ_6	Γ_7	Γ_7

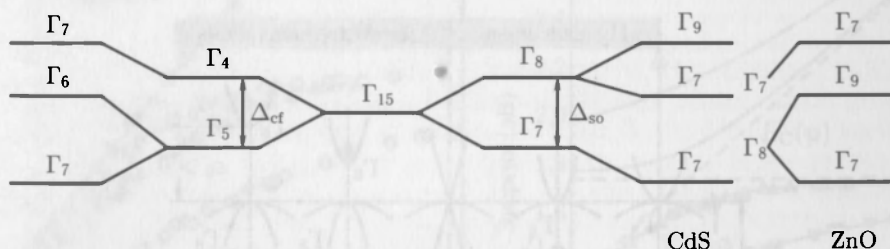


Рис. 6.33. Схематическая зонная структура полупроводников типа халькопирита, цинковой обманки и вюртцита. Указаны расщепления валентной зоны за счет спин-орбитального взаимодействия Δ_{so} и кристаллического поля Δ_{sf} (для халькопиритов, как правило, $\Delta_{sf} < 0$, см. рис. 6.34). Для типичных вюртцитов: CdS (или GaN) — $\Delta_{so} = 67$ МэВ, $\Delta_{sf} = 27$ МэВ, а для ZnO — $\Delta_{so} = -8,7$ МэВ, $\Delta_{sf} = 41$ МэВ

в вюртцитных и халькопиритных структурах снимается расщеплением в кристаллическом поле Δ_{sf} за счет анизотропии между a - и c -направлениями. Как правило, например для CdS, высшая валентная зона в вюртцитных структурах имеет симметрию Γ_9 (допускающую оптические переходы только при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) за исключением ZnO, у которого, по-видимому, две верхние зоны поменялись местами. В халькопиритных структурах оптические переходы, включающие зону Γ_6 , также разрешены только при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. На вершине валентной зоны имеются три дырочных подзоны, обычно обозначаемые как A , B и C .

Энергетическое положение этих трех подзон (по отношению к положению зоны Γ_{15}) в присутствии спин-орбитального взаимодействия и расщепления кристаллическим полем в квазикубическом приближении [355] определяется выражениями

$$E_1 = \frac{\Delta_{so} + \Delta_{cf}}{2}, \quad (6.57a)$$

$$E_{2,3} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta_{so} + \Delta_{cf}}{2}\right)^2 - \frac{3}{4} \Delta_{so} \Delta_{cf}}. \quad (6.57b)$$

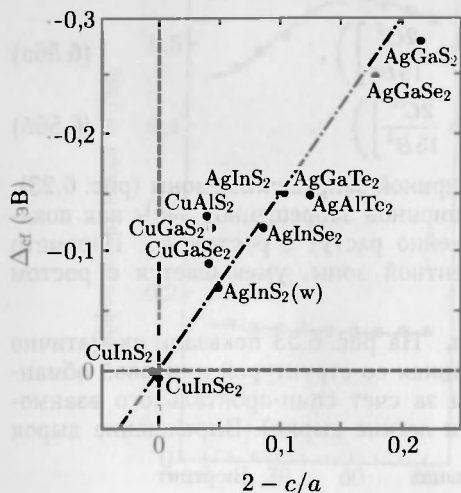


Рис. 6.34. Расщепление за счет кристаллического поля Δ_{cf} для различных халькопиритных соединений в зависимости от тетрагональной дисторсии $2 - c/a = 2(1 - \eta)$. Штриховая линия представляет зависимость $\Delta_{cf} = 1,5b(2 - c/a)$ для $b = 1$ эВ [357]

В халькопиритах расщепление кристаллическим полем, как правило, отрицательно (рис. 6.34) и приблизительно линейно зависит от $1 - \eta$ (для $\eta = c/2a$ см. раздел 3.4.6).

В некоторых соединениях запрещенная зона может сократиться до нуля (безщелевые полупроводники, см. раздел 17.1.2) и даже стать отрицательной в том смысле, что зона Γ_6 -симметрии (проводимости) становится ниже края валентной зоны (рис. 6.35).

В безщелевом случае дисперсия некоторых зон линейна (раздел 17.1.2), что соответствует очень сильной непараболичности. Диэлектрическая функция бесщелевого полупроводника рассматривается в [356].

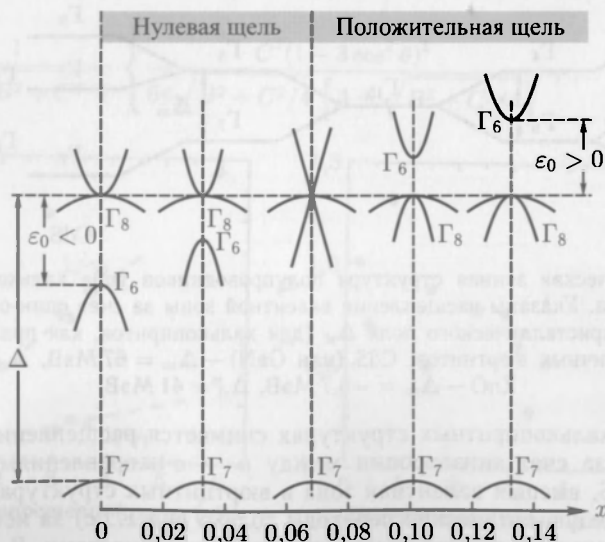


Рис. 6.35. Схема зонной структуры тройного соединения $\text{Mn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ типа цинковой обманки с нулевой запрещенной зоной в определенном диапазоне составов. При $x \approx 0,07$ дисперсия линейна

6.10. Влияние напряжений на зонную структуру

При механических напряжениях (или эквивалентном давлении) изменяются длины атомных связей. Разумеется, это влияет на зонную структуру. Соответствующие эффекты исчерпывающе изложены в работах [358, 359]. При малых напряжениях $\varepsilon < 0,01$ сдвиг краев запрещенной зоны происходит линейно, а при больших напряжениях — нелинейно [360]. Часто предполагается однородный характер напряжений, влияние неоднородных напряжений обсуждается в [361].

6.10.1. Влияние напряжений на положение краев зон. В прямозонных полупроводниках со структурой цинковой обманки на положение края зоны проводимости влияет только гидростатическая компонента напряжений

$$E_C = E_C^0 + a_c (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) = E_C^0 + a_c \text{Tr}(\varepsilon), \quad (6.58)$$

где $a_c < 0$ — гидростатический деформационный потенциал зоны проводимости, а E_C^0 соответствует краю зоны проводимости в ненапряженном материале. Аналогично для края валентной зоны

$$E_V = E_V^0 + a_v \text{Tr}(\varepsilon), \quad (6.59)$$

где $a_v > 0$ — гидростатический деформационный потенциал валентной зоны. Следовательно, для запрещенной зоны

$$\Delta E_g = a \text{Tr}(\varepsilon) = a (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}), \quad (6.60)$$

где $a = a_c - a_v$.

Такое линейное поведение при гидростатическом сжатии, наблюдаемое у многих полупроводников, иллюстрирует пример $\text{Ga}_{0,92}\text{In}_{0,08}\text{As}$ (рис. 6.36, а). Аномалия,

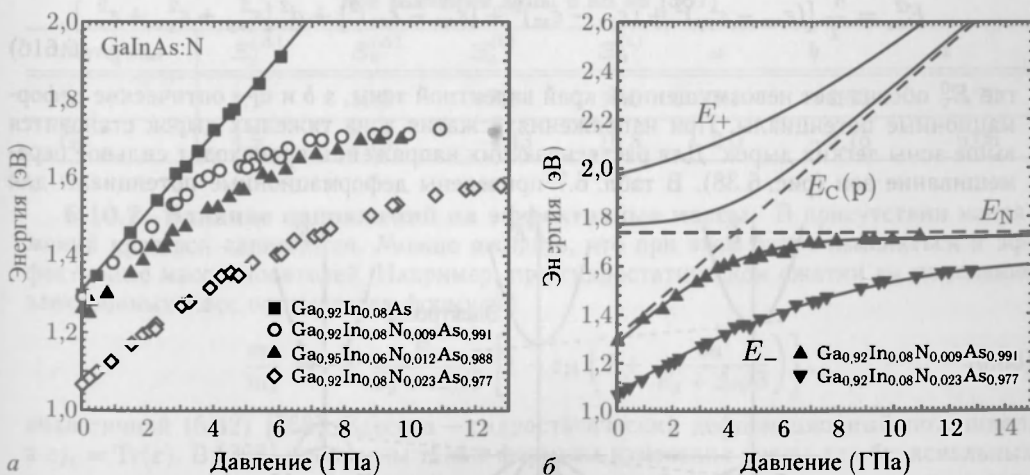


Рис. 6.36. а — зависимость ширины запрещенной зоны сплава $\text{Ga}_{0,92}\text{In}_{0,08}\text{As}$ (квадраты) и легированного азотом GaInAs под (сжимающим) гидростатическим давлением, определенной по фотомодулированной прозрачности при $T = 295$ К. б — зависимость от давления ширины запрещенной зоны для двух образцов GaInAsN вместе с результатами модельного расчета по (6.65). Параметр связи $V = 0,12$ эВ (0,4 эВ) для содержания азота 0,9% (2,3%) [363]

свойственная N-легированию, рассматривается в разделе 6.10.3. На рис. 6.37 показаны зависимости прямой и непрямой запрещенных зон GaAs от гидростатического

давления. Нелинейная зависимость прямой запрещенной зоны от давления линеаризуется при ее перестройке в единицах плотности [362].

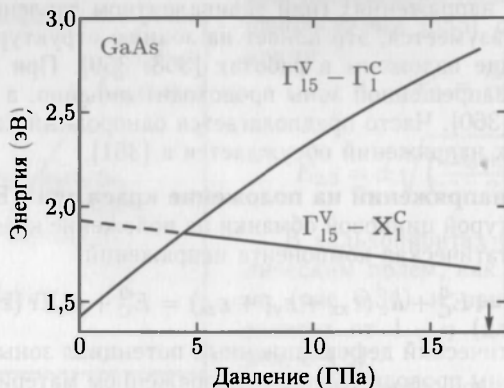


Рис. 6.37. Зависимость прямой $\Gamma_{15}^V - \Gamma_1^C$ и непрямо́й $\Gamma_{15}^V - X_1^C$ запрещенных зон в GaAs ($T = 300$ K) от давления. Сплошные линии — интерполяция экспериментальных данных, штриховая — экстраполяция к $p = 0$. Пересечение прямой и непрямо́й зон происходит при 4,2 ГПа. Стрелкой указано давление (около 17 ГПа), отвечающее фазовому переходу структуры типа цинковой обманки в орторомбическую [362]

Биаксиальные и сдвиговые напряжения влияют на положение края валентной зоны и расщепляют состояние легких и тяжелых дырок в Γ -точке:

$$E_{v,hh/lh} = E_V^0 \pm E_{\epsilon\epsilon}, \quad (6.61a)$$

$$E_{\epsilon\epsilon}^2 = \frac{d^2}{2} [(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + (\epsilon_{yy} - \epsilon_{zz})^2 + (\epsilon_{xx} - \epsilon_{zz})^2] + d^2 [\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{xz}^2], \quad (6.61b)$$

где E_V^0 обозначает невозмущенный край валентной зоны, a и d — оптические деформационные потенциалы. При напряжениях сжатия зона тяжелых дырок становится выше зоны легких дырок. Для растягивающих напряжений происходит сильное перемешивание зон (рис. 6.38). В табл. 6.7 приведены деформационные потенциалы для



Рис. 6.38. Схемы зонной структуры GaAs: в ненапряженном состоянии (в центре); под действием сжимающих (слева) и растягивающих (справа) двусосных напряжений. Штриховая линия указывает сдвиги краев зон при гидростатическом сжатии

некоторых III–V полупроводников. Типичные значения здесь находятся в диапазоне 1–10 эВ. В кристаллах со структурой вюртцита существует пять деформационных потенциалов, обозначаемых a и $D_1 - D_4$ [364, 365].

Таблица 6.7

Деформационные потенциалы для некоторых III–V полупроводников.
Все величины в эВ

Материал	a	b	d
GaAs	–9,8	–1,7	–4,6
InAs	–6,0	–1,8	–3,6

В кремнии и германии также имеется пять своих деформационных потенциалов. Три из них, обозначаемые как a, b, d , описывают сдвиги в валентной зоне, а оставшиеся два Ξ_u и Ξ_d описывают смещение обоих минимумов зоны проводимости [366]. Энергетическое положение i -го края зоны проводимости (с единичным вектором \mathbf{a}_i , указывающим на соответствующую долину, например [111]), определяется выражением

$$E_{C,i} = E_{C,i}^0 + \Xi_d \text{Tr}(\epsilon) + \Xi_u \mathbf{a}_i \epsilon \mathbf{a}_i, \quad (6.62)$$

где $E_{C,i}^0$ — означает края соответствующих экстремумов зоны проводимости в отсутствии напряжений. Численные значения для деформационных потенциалов для Si и Ge представлены в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Деформационные потенциалы для кремния и германия.
Все значения даны в эВ из [367]

Материал	$\Xi_d^{(\Delta)}$	$\Xi_u^{(\Delta)}$	$\Xi_d^{(L)}$	$\Xi_u^{(L)}$	a	b	d
Si	1,1	10,5	–7,0	18,0	2,1	–2,33	–4,75
Ge	4,5	9,75	–4,43	16,8	2,0	–2,16	–6,06

6.10.2. Влияние напряжений на эффективные массы. В присутствии напряжений края зон сдвигаются. Можно ожидать, что при этом будут изменяться и эффективные массы носителей. Например, при гидростатическом сжатии ϵ_H изменение электронных масс описывается формулой

$$\frac{m_0}{m_e^*} = 1 + \frac{E_p}{E_g + \Delta_0/3} \left[1 - \epsilon_H \left(2 + \frac{3a}{E_g + \Delta_0/3} \right) \right], \quad (6.63)$$

аналогичной (6.42) [368]. Здесь a — гидростатический деформационный потенциал, а $\epsilon_H = \text{Tr}(\epsilon)$. В [368] приведены также формулы изменения массы для биаксиальных и сдвиговых напряжений. Так как от эффективной массы зависит подвижность носителей, электропроводность полупроводников также зависит от механических напряжений (пьезосопротивление, см. раздел 8.3.11).

6.10.3. Взаимодействие с локальным состоянием. Обычная зависимость ширины запрещенной зоны от гидростатического давления, описываемая формулой (6.60), линейна. Однако GaInAs с примесью азота демонстрирует заметные отличия от такого поведения (рис. 6.36, а). Это обусловлено взаимодействием континуума состояний зоны проводимости с электронными состояниями изоэлектронных примесей

азота (раздел 7.7.9) E_N , расположенных внутри зоны проводимости. В GaAs их энергия на 0,2 эВ выше края зоны E_C . Это явление было теоретически и детально микроскопически исследовано в [369]. В рамках простой двухуровневой модели связь зонных состояний у зависящего от давления края зоны E_N и азотного уровня может быть получена из решения соответствующего уравнения на собственные значения

$$\begin{vmatrix} E - E_C & V \\ V & E - E_N \end{vmatrix} = 0, \quad (6.64)$$

где V — константа связи. Раскрывая детерминант, получим

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left(E_C + E_N \pm \sqrt{(E_C - E_N)^2 + 4V^2} \right). \quad (6.65)$$

При этом мы пренебрегли для простоты довольно слабой зависимостью от давления энергии E_N . Однако модель [363], тем не менее, довольно хорошо объясняет зависимость ширины запрещенной зоны в GaInAs:N от давления (рис. 3.36, б). Величина параметра связи V порядка нескольких 0,1 эВ. Уровни E_{\pm} можно наблюдать в экспериментах с фотомодулированным отражением.

6.11. Плотность состояний

6.11.1. Обобщенная структура зон. Дисперсионные соотношения (законы) демонстрируют зависимость энергии квазичастицы от волнового вектора. Теперь мы хотим узнать, сколько квантовых состояний обладают определенной энергией. Эта величина называется плотностью состояний (DOS) и записывается как $D(E)$. Ее следует понимать как число состояний в интервале энергии $E + \delta E$ и E , равное $D(E)\delta E$. В окрестности экстремумов зон имеется много состояний с близкими энергиями, и поэтому вблизи таких экстремумов плотность состояний высока. Если при некоторых энергиях перекрываются несколько зон, то соответствующие плотности состояний суммируются. Для одной зоны плотность состояний определяется выражением

$$D(\bar{E}) dE = 2 \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi/L)^3} \delta(\bar{E} - E(\mathbf{k})), \quad (6.66)$$

где в соответствии с (5.5) $(2\pi/L)^3$ — элементарный объем в \mathbf{k} -пространстве, приходящийся на одно состояние. Множитель 2 учитывает спиновое вырождение. Интегрирование (6.63) по всему \mathbf{k} -пространству выбирает только состояния с энергией \bar{E} . Объемный интеграл можно преобразовать в поверхностный по изоэнергетической поверхности $S(\bar{E})$, где $E(\mathbf{k}) = \bar{E}$. Элемент объема $d^3 \mathbf{k}$ при этом преобразуется в $dS d\mathbf{k}_{\perp}$. Волновой вектор \mathbf{k}_{\perp} перпендикулярен $S(\bar{E})$ и пропорционален $\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$, т. е. $dE = |\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})| d\mathbf{k}_{\perp}$, что дает при подстановке в (6.66)

$$D(\bar{E}) = 2 \int_{S(\bar{E})} \frac{d^2 S}{(2\pi/L)^3} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|}. \quad (6.67)$$

Эта формула в явном виде включает в себя закон дисперсии. В экстремумах зон сомножитель с обратным градиентом расходится, но эта особенность в трехмерном случае интегрируема так, что интеграл (6.64) дает конечное значение плотности состояний. Соответствующие пики называют сингулярностями Ван Хофа. Концепция плотности состояний справедлива для всех возможных дисперсионных закономерностей, т. е. для электронов, фононов и фотонов.

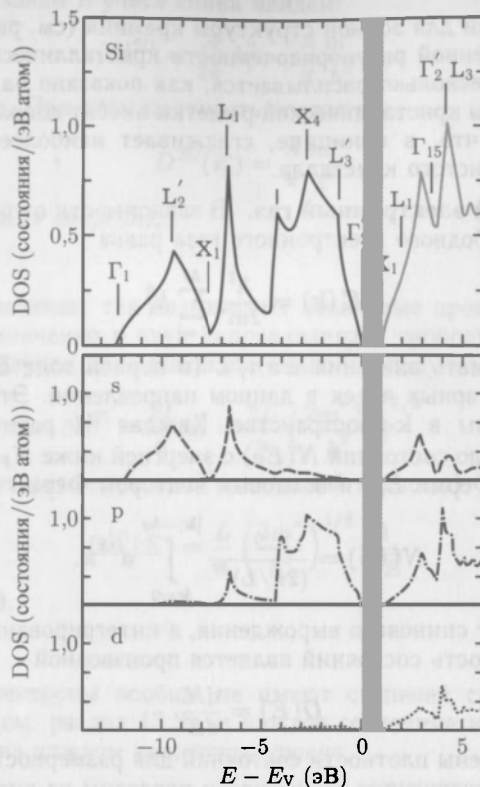


Рис. 6.39. Плотность состояний в разрешенных зонах кремния (теоретический расчет по методу псевдопотенциалов). Серым тоном отмечена область запрещенной зоны. Указаны критические точки (см. рис. 6.5, а). На нижних трех рисунках показаны компоненты общей DOS, отвечающие состояниям с определенным угловым моментом: s, p и d. Верхний рисунок взят из [370], нижний — из [98]

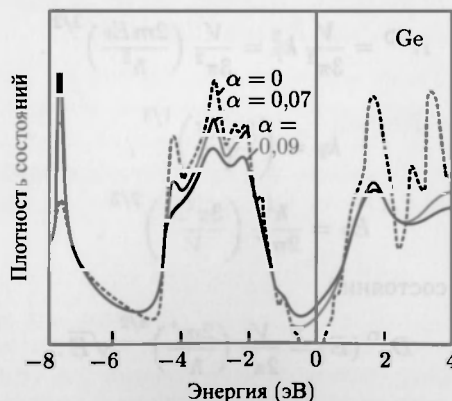


Рис. 6.40. Результаты теоретического расчета плотности состояний в модели аморфного Ge при различных значениях параметра разупорядочения α (3.6). Так, например, значение $\alpha = 0,09$ соответствует масштабу ближнего порядка, примерно 2,4 постоянных решетки (см.рис. 3.14,б) [114]

Плотность состояний для зонной структуры кремния (см. рис. 6.5, а) показана на рис. 6.39. При определенной разупорядоченности кристаллической структуры форма плотности состояний несколько расплывается, как показано на рис. 6.40 для аморфного германия. Дефекты кристаллической решетки вносят дополнительные состояния в запрещенную зону, что, в принципе, сглаживает наиболее резкие особенности плотности состояний чистого кристалла.

6.11.2. Свободный электронный газ. В зависимости от размерности $M(1, 2, 3)$ энергия состояний свободного электронного газа равна

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \sum_{i=1}^M k_i^2. \quad (6.68)$$

Здесь k_i может принимать значения $\pm \pi n/L$ (в первой зоне Бриллюэна) с $n \leq N$, где N — число элементарных ячеек в данном направлении. Эти значения волновых векторов эквидистантны в \mathbf{k} -пространстве. Каждая M размерная \mathbf{k} -точка имеет «объем» $(2\pi/L)^M$. Число состояний $N(E_F)$ с энергией ниже $E_F = (\hbar^2/2m) k_F^2$ (далее называемой энергией Ферми E_F) и волновым вектором Ферми k_F

$$N(E_F) = \frac{2}{(2\pi/L)^M} \int_{|\mathbf{k}|=k_F} d^M k. \quad (6.69)$$

Здесь 2 — коэффициент спинового вырождения, а интегрирование осуществляется по M переменным. Плотность состояний является производной

$$D(E) = \frac{dN}{dE}. \quad (6.70)$$

Далее будут приведены плотности состояний для размерностей $M = 3, 2, 1$, в том числе нулевой. Соответствующие зависимости показаны на рис. 13.1.

$M = 3$

Этот случай относится к объемным материалам, где электроны и дырки могут двигаться по всем трем направлениям. Соответствующая конкретизация интеграла (6.69) и интегрирование дает

$$N^{3D} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (6.71)$$

При этом

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}, \quad (6.72)$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}, \quad (6.73)$$

а трехмерная плотность состояний

$$D^{3D}(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (6.74)$$

$M = 2$

Этот случай важен для тонких слоев, в которых движение электронов ограничено в одном направлении и свободно в плоскости. Такие структуры называют квантовыми ямами (см. раздел 11.3.2). Для 2D-плотности состояний без

суммирования по подзонам и учета спина найдем:

$$N^{2D} = \frac{A}{2\pi} k_F^2 = \frac{A}{\pi} \frac{m^*}{\hbar^2} E, \quad (6.75)$$

где A — площадь слоя. При этом плотность состояний

$$D^{2D}(E) = \frac{A}{\pi} \frac{m^*}{\hbar^2} \quad (6.76)$$

постоянна (не зависит от энергии).

$M = 1$

Случай $M = 1$ описывает так называемые квантовые проволоки, в которых движение электрона ограничено в двух направлениях и свободно только в одном (см. раздел 13.2). В этом случае для проволоки длиной L получим

$$N^{1D} = \frac{2L}{\pi} k_F = \frac{2L}{\pi} \left(\frac{2m^* E}{\hbar^2} \right)^{1/2}. \quad (6.77)$$

Соответствующая плотность состояний (для одной подзоны)

$$D^{1D}(E) = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (6.78)$$

сингулярна при $E = 0$.

$M = 0$

В этом случае электроны вообще не имеют степеней свободы, как например в квантовых точках (см. раздел 13.3), и каждое состояние имеет свою δ -образную плотность состояний на каждом квантовом уровне.

7 ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ДЕФЕКТОВ

Никто не знает, что такое полупроводники.

Это весьма неопределенное понятие.

Более того, может быть их и вовсе не существует.

В. Паули, 1931 [371]

7.1. Введение

Поскольку в одном кубическом сантиметре полупроводникового кристалла содержится около $5 \cdot 10^{22}$ атомов, невозможно добиться того, чтобы среди них не оказалось чужеродных, так называемых примесных атомов. В настоящее время в наиболее чистых полупроводниковых кристаллах число чужеродных атомов составляет величину $\sim 10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Такие концентрации отвечают чистоте $\sim 10^{-10}$. Чтобы представить эту малость, позволим себе заметить, что столь высокая чистота соответствовала бы наличию единственного сумасшедшего на все население земного шара. В начальный период исследования полупроводников соответствующие материалы были весьма загрязненными из-за несовершенства технологии их получения, что, разумеется, препятствовало выявлению уникальных физических свойств. Зато теперь, благодаря огромным успехам химии сверхчистых материалов, большинство используемых полупроводников, в особенности кремний, могут быть изготовлены столь высокой степени чистоты, что остаточные примеси не оказывают влияние на их физические свойства. Однако контролируемое введение примесей в материал, так называемое легирование, на сегодняшний день является одним из важнейших этапов современной микроэлектронной технологии, используемой для управления электропроводностью полупроводников. Типичные концентрации примесей, достигаемые легированием, отвечают диапазону $10^{15} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Основные закономерности методов легирования и его роль в развитии полупроводниковой технологии были сформулированы в 1950 году в монографии Шокли [372].

7.2. Распределение Ферми–Дирака

В термодинамическом равновесии функция распределения электронов (распределение Ферми–Дирака) определяется функцией Ферми (см. приложение Е)

$$f_e(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}, \quad (7.1)$$

где k (или k_B) — постоянная Больцмана, T — температура и E_F — так называемый уровень Ферми, который в термодинамике называется химическим потенциалом. Характер фермиевского распределения иллюстрируют графики на рис. 7.1. Функция распределения определяет вероятность того, что в термодинамическом равновесии состояние с энергией E заполнено. При $E = E_F$ заполнение равно $1/2$ при всех температурах. При $T = 0$ (нереальная ситуация) функция Ферми испытывает при $E = E_F$

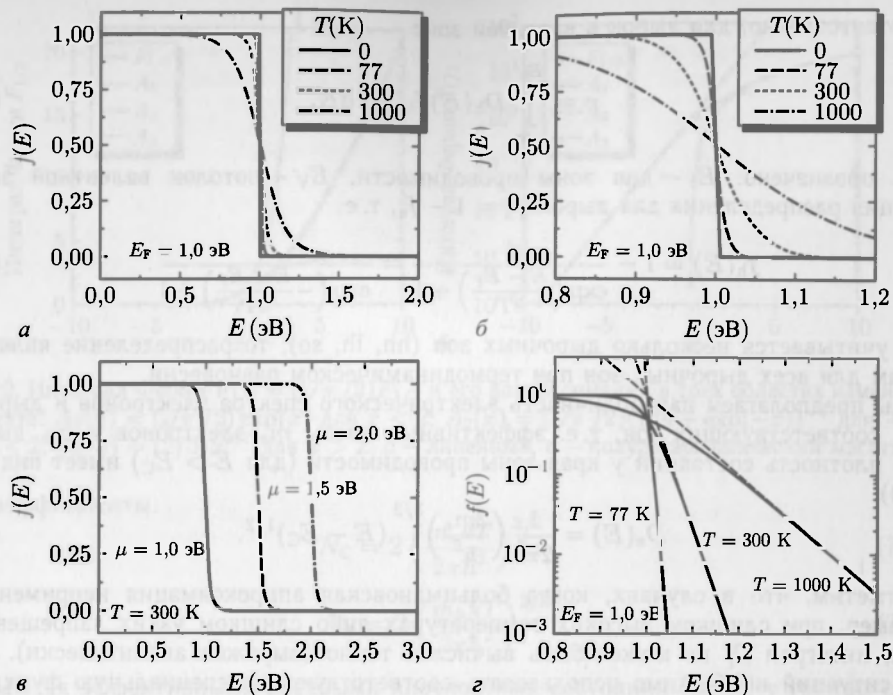


Рис. 7.1. Функция Ферми для различных температур ($E_F = 1,0$ эВ) (а, б); различных химических потенциалов (уровней Ферми E_F) ($T = 300$ К) (в). г — функции Ферми (сплошные линии) и их больцмановские аппроксимации (штриховые линии) при различных температурах и $E_F = 1,0$ эВ в полулогарифмическом масштабе

скачок от единицы (при $E < E_F$) до нуля. При высоких энергиях $E - E_F \gg kT$ функцию Ферми можно аппроксимировать распределением Больцмана:

$$f_e(E) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right). \quad (7.2)$$

Распределение носителей, хорошо аппроксимируемое функцией Больцмана, называется невырожденным. В случае необходимости применения полной функции Ферми ансамбль носителей называют вырожденным. Ситуацию, когда уровень Ферми находится внутри зоны разрешенных электронных состояний, называют сильно вырожденной.

7.3. Концентрация носителей

В общем случае плотность электронов в зоне проводимости определяется выражением

$$n = \int_{E_C}^{\infty} D_e(E) f_e(E) dE \quad (7.3)$$

и, соответственно, для дырок в валентной зоне

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E) f_h(E) dE. \quad (7.4)$$

Здесь обозначено: E_C — дно зоны проводимости, E_V — потолок валентной зоны. Функция распределения для дырок $f_h = 1 - f_e$, т. е.

$$f_h(E) = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}. \quad (7.5)$$

Если учитывается несколько дырочных зон (hh, lh, so), то распределение является верным для всех дырочных зон при термодинамическом равновесии.

Мы предполагаем параболичность электрического спектра электронов и дырок у краев соответствующих зон, т. е. эффективные массы m_e электронов и m_h дырок. Тогда плотность состояний у края зоны проводимости (для $E > E_C$) имеет вид (ср. (6.74))

$$D_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2n_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_C)^{1/2}. \quad (7.6)$$

Отметим, что в случаях, когда больцмановская аппроксимация неприменима, например, при слишком высоких температурах либо слишком узких запрещенных зонах, интеграл Df не может быть вычислен точно (выражен аналитически). Для этих ситуаций необходимо использовать соответствующую специальную функцию, так называемый фермиевский интеграл, определенный выражением¹⁾

$$F_n(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{y^n}{1 + \exp(y - x)} dy. \quad (7.7)$$

В трехмерном случае $n = 1/2$. Легко видеть, что для больших отрицательных значений аргумента $x < 0$ и $|x| \gg 1$ справедлива больцмановская аппроксимация $F_{1/2} = \sqrt{\pi}/2 \exp(x)$, для больших значений аргумента, $x \gg 1$, $F_{1/2}(x) \approx 2\sqrt{\pi} (2/3)x^{3/2}$. Отметим также, что $F_{1/2}(0) \sim 0,678 \dots \approx 2/3$. Соответствующие упрощенные аппроксимации фермиевского интеграла в сравнении с его более точными численными значениями приведены на рис. 7.2. Заметим, что для проведения конкретных расчетов используют как аналитические [373–375], так и численные аппроксимации $F_{1/2}$ [376, 377].

Производная фермиевского интеграла, как известно, равна $F'_n(x) = nF_{n-1}(x)$ для $n > 0$. В случае $n = 0$ (двумерные системы) фермиевский интеграл вычисляется точно $F_0(x) = \ln[1 + \exp(x)]$. Используя фермиевский интеграл и формулы (7.5) и (7.6) для плотности свободных носителей, можно записать следующие выражения:

$$n = N_C F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_C}{kT} \right), \quad (7.8)$$

$$p = N_V F_{1/2} \left(-\frac{E_F - E_V}{kT} \right), \quad (7.9)$$

¹⁾ Справедливость формулы (7.7) ограничена условием $n > -1$. В более общих случаях следует вместо (7.7) использовать выражение $\mathcal{F}_n(x) = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^{\infty} \frac{y^n}{1 + \exp(y - x)} dy$. Множитель $2/\sqrt{\pi}$, как правило, опускается, а затем должен быть учтен, см., например, (7.8).

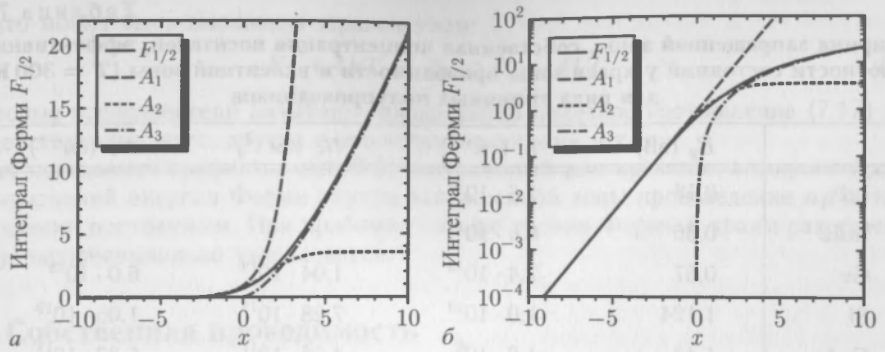


Рис. 7.2. Интеграл Ферми $F_{1/2} = (\sqrt{\pi}/2)F_{1/2}$ и его аппроксимации в трех областях изменения аргумента: $A_1(x) = (\sqrt{\pi}/2)\exp(x)$ для $x < -2$, $A_2(x) = (\sqrt{\pi}/2)(1/4 + \exp(-x))^{-1}$ для $-2 < x < 2$, $A_3(x) = (2/3)x^{3/2}$ для $x > 2$. а — линейный, б — полулогарифмический масштаб

где коэффициенты:

$$N_C = 2 \left(\frac{m_e kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (7.10)$$

$$N_V = 2 \left(\frac{m_h kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (7.11)$$

называются эффективными краевыми плотностями состояний [см^{-3}] у границ соответствующих зон. Для полупроводников с вырождением минимумов в зоне проводимости следует учесть фактор долиного вырождения: $g_v = 6$ для Si, $g_v = 8$ для Ge и $g_v = 1$ для GaAs. Это обстоятельство, а также анизотропию эффективных масс электронов, оказывается удобным отразить, используя формулу (7.10) с так называемой эффективной массой плотности состояний, которая для Si и Ge имеет вид

$$m_{d,e} = g_v^{2/3} (m_i^2 m_l)^{1/3}. \quad (7.12)$$

Для валентной зоны с легкими и тяжелыми дырками, центрированными в одной точке \mathbf{k} -пространства $k = 0$, и без учета спин-орбитально отщепленной ветви, что справедливо при не слишком высоких температурах, эффективная плотность состояний имеет вид

$$N_V = 2 \left(\frac{m_h kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_{hh}^{3/2} + m_{lh}^{3/2}). \quad (7.13)$$

Альтернативно, как и для электронов, можно ввести эффективную дырочную массу плотности состояний по формуле

$$m_{d,h} = (m_{hh}^{3/2} + m_{lh}^{3/2})^{2/3}. \quad (7.14)$$

Численные значения N_C , N_V для Si, Ge и GaAs при $T = 300$ К приведены в табл. 7.1.

Теперь предположим, что справедливо болцмановское приближение (7.2), т. е. вероятность заполнения любого отдельного состояния в зоне много меньше единицы. Тогда интеграл (7.3) может быть вычислен аналитически, что дает для концентрации электронов в зоне проводимости следующее простое выражение

$$n = 2 \left(\frac{m_e kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{E_F - E_C}{kT} \right) = N_C \exp \left(\frac{E_F - E_C}{kT} \right). \quad (7.15)$$

Таблица 7.1

Ширина запрещенной зоны, собственная концентрация носителей, эффективные плотности состояний у краев зоны проводимости и валентной зоны ($T = 300$ К) для ряда типичных полупроводников

	E_g (эВ)	n_i (см $^{-3}$)	N_C (см $^{-3}$)	N_V (см $^{-3}$)
InP	0,18	$1,6 \cdot 10^{16}$		
InAs	0,36	$8,6 \cdot 10^{14}$		
Ge	0,67	$2,4 \cdot 10^{13}$	$1,04 \cdot 10^{19}$	$6,0 \cdot 10^{18}$
Si	1,124	$1,0 \cdot 10^{10}$	$7,28 \cdot 10^{19}$	$1,05 \cdot 10^{19}$
GaAs	1,43	$1,8 \cdot 10^6$	$4,35 \cdot 10^{17}$	$5,33 \cdot 10^{18}$
GaP	2,26	$2,7 \cdot 10^0$		
GaN	3,3	$\ll 1$		

В той же бoльцмановской асимптотике для параболической валентной зоны плотность дырок выражается как

$$p = 2 \left(\frac{m_h kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_F - E_V}{kT} \right) = N_V \exp \left(-\frac{E_F - E_V}{kT} \right). \quad (7.16)$$

Из формул (7.15) и (7.16) следует замечательное соотношение для произведения концентраций

$$np = N_V N_C \exp \left(-\frac{E_C - E_V}{kT} \right) = N_V N_C \exp \left(-\frac{E_g}{kT} \right) = 4 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_{d,e} m_{d,h})^{3/2} \exp \left(-\frac{E_g}{kT} \right), \quad (7.17)$$

демонстрирующее независимость произведения np от положения уровня Ферми при выполнении условий бoльцмановского приближения, т. е. когда уровень Ферми не находится в достаточной близости (несколько kT) к краю одной из разрешенных

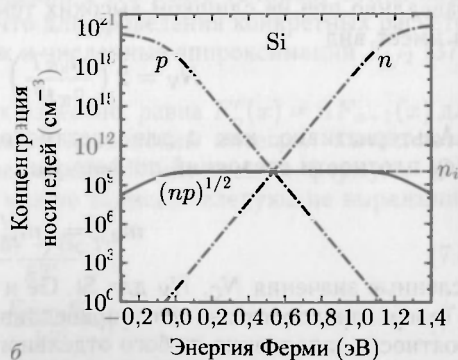
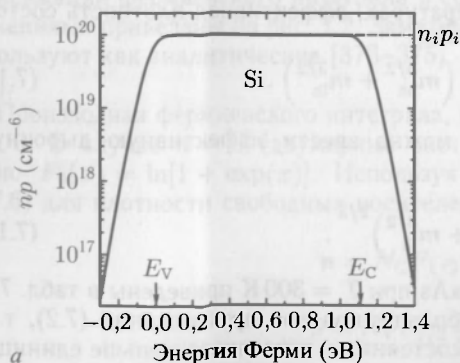


Рис. 7.3. а — np для кремния при $T = 300$ К как функция положения уровня Ферми. За $E = 0$ выбран край валентной зоны E_V . Произведение np постоянно в диапазоне фермиевских энергий, определяемых неравенством (7.18) ($4kT \approx 0,1$ эВ). б — n , p и \sqrt{np} как функции уровня Ферми

зон, что может быть выражено неравенством:

$$E_V + 4kT < E_F < E_C - 4kT. \quad (7.18)$$

Некоторые исследователи называют чрезвычайно полезное соотношение (7.17) законом действующих масс, другие — «золотым правилом» и т. п.

Как показывает график на рис. 7.3, построенный для кремния, в широком диапазоне изменений энергии Ферми внутри запрещенной зоны произведение np остается практически постоянным. При приближении же уровня Ферми к краям разрешенных зон np экспоненциально уменьшается.

7.4. Собственная проводимость

Рассмотрим сначала проводимость собственную, т. е. идеально чистого полупроводника. При $T = 0$ все электроны находятся в валентной зоне, а зона проводимости полностью пуста и, следовательно, проводимость равна нулю, поскольку полностью заполненная валентная зона не может проводить ток. Только при конечных температурах возникает конечная вероятность того, что электроны займут определенные состояния в зоне проводимости и тем самым примут участие в процессе электропроводности. Поскольку каждый электрон поступил в зону проводимости из валентной зоны (оставив там дырку), соответствующее условие электронейтральности

$$-n + p = 0 \quad (7.19)$$

дает $n_i = p_i$, подставив которое в выражение (7.17) и извлекая квадратный корень, получим:

$$n_i = p_i = \sqrt{N_V N_C} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right). \quad (7.20)$$

Заметим, что использованный здесь закон действующих масс

$$np = n_i p_i = n_i^2 = p_i^2 \quad (7.21)$$

будет справедлив и для легированных полупроводников. Собственная концентрация носителей экспоненциально зависит от ширины запрещенной зоны (рис. 7.4), поэтому в широкозонных полупроводниках собственная концентрация носителей значительно

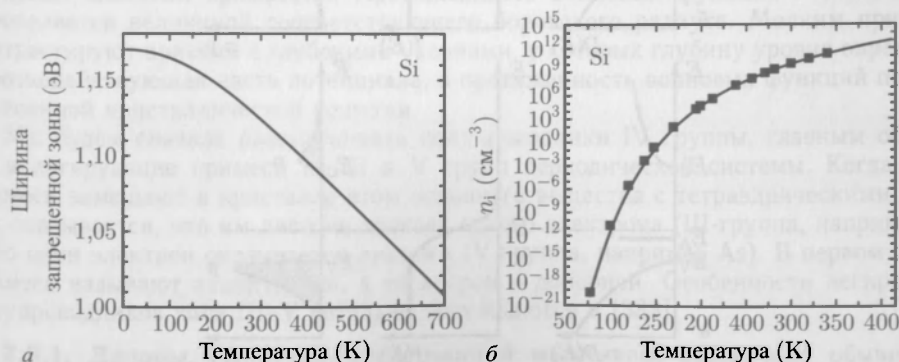


Рис. 7.4. a — ширина запрещенной зоны и b — собственная концентрация носителей в кремнии как функции температуры. Сплошная линия — формула (7.22) с $E_g = 1,204 \text{ эВ} - (2,73 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К})T$ [380], символы — экспериментальные данные из [381]

меньше, чем в узкозонных (см. табл. 7.1). Для собственной концентрации в кремнии можно использовать выражение

$$n_i^{\text{Si}} = 1,640 \cdot 10^{15} T^{1,706} \exp \left(-\frac{E_g(T)}{2kT} \right), \quad (7.22)$$

обеспечивающее точность в пределах 1% в диапазоне температур от 77 до 400 К [378, 379].

Как мы увидим позже, во второй части книги, в конструкции довольно многих полупроводниковых приборов используются области с малой проводимостью (обедненные слои), у которых концентрация свободных носителей сравнительно мала. Так как концентрация носителей не может быть меньше собственной ($n + p \geq 2n_i$), рост температуры приводит к быстрому увеличению омической проводимости обедненных слоев и, следовательно, ухудшению рабочих характеристик вплоть до полной потери работоспособности прибора. Так, малая ширина запрещенной зоны в Ge приводит

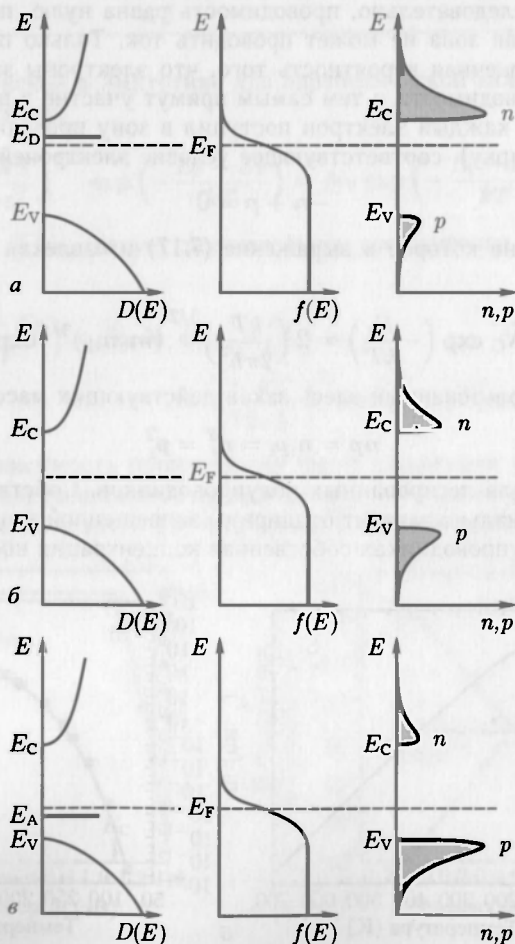


Рис. 7.5. Плотность состояний (левая колонка), Ферми-распределение (центральная колонка) и концентрация носителей (правая колонка) для *n*-типа (*a*), собственного (*б*) и *p*-типа (*в*) полупроводников в термодинамическом равновесии

к деградации свойств биполярных германиевых структур уже при сравнительно малых превышениях рабочей температуры над комнатной. Для кремния собственная проводимость лимитирует работоспособность биполярных структур температурой около 300 °С. При более высоких требованиях к рабочим температурам приборов, предъявляемых при использовании последних в жестких климатических или других условиях, таких, например, как близость к работающим моторам или турбинам, необходимо использовать полупроводниковые материалы с большей шириной запрещенной зоны, такие, например, как GaN, SiC или даже алмазы.

Из условия электронейтральности (7.19) с помощью формул (7.15) и (7.16) легко получить выражение для положения уровня Ферми в собственном полупроводнике

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{kT}{2} - \ln \left(\frac{N_V}{N_C} \right) = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_h}{m_e} \right). \quad (7.23)$$

Так как масса плотности состояний дырок примерно в десять раз больше соответствующей электронной массы, второе слагаемое в (7.23) положительно и по порядку величины близко к kT . А поскольку в типичных полупроводниках $E_g \gg kT$, собственный уровень Ферми, обозначенный E_i , близок к середине запрещенной зоны материала, т. е. $E_i \approx (E_C + E_V)/2$.

Ситуацию в собственном полупроводнике иллюстрируют графики на рис. 7.5, б.

7.5. Мелкие примеси, легирование

Электронные уровни примеси могут располагаться в запрещенной зоне основного материала как вблизи краев разрешенных зон, так и в ее центральной части.

В 1930 г. в работе [382] предполагалось, что электропроводность полупроводников обусловлена исключительно примесными атомами. Однако вскоре было замечено, что электропроводность могут обуславливать и отклонения от стехиометрии материала, так, например, давно было установлено, что отклонения концентрации анионов ответственны за электропроводность CuI [27] (р-типа) и ZnO [47] (п-типа). На рис. 7.6 показаны энергетические уровни довольно большого числа самых разных примесных атомов в запрещенных зонах основных полупроводниковых материалов: Ge, Si и GaAs. Примеси, у которых глубину энергетического уровня определяет дальнедействующая кулоновская часть потенциала заряженного ионного остова, называют мелкими примесями. Протяженность волновых функций в этом случае определяется величиной соответствующего боровского радиуса. Мелким примесям контрастируют примеси с глубокими уровнями, у которых глубину уровня определяет короткодействующая часть потенциала, а протяженность волновых функций порядка постоянной кристаллической решетки.

Мы будем сначала рассматривать полупроводники IV группы, главным образом Si, и легирующие примеси из III и V групп периодической системы. Когда такие примеси замещают в кристалле атом основного вещества с тетраэдрическими связями, оказывается, что им либо не хватает одного электрона (III-группа, например B), либо один электрон оказывается лишним (V-группа, например As). В первом случае примесь называют акцепторной, а во втором — донорной. Особенности легирования полупроводников типа III–V детально обсуждаются в [383].

7.5.1. Доноры. Кремний, легированный мышьяком, обозначают обычно как Si:As. Рисунок 7.7 схематично изображает атом As должным образом внедренный в решетку кремния. При этом после заполнения тетраэдрических связей с атомами кремния у атома As остается один лишний электрон, связанный с ним только кулоновским взаимодействием, поскольку ионный остов As в кремнии положительно

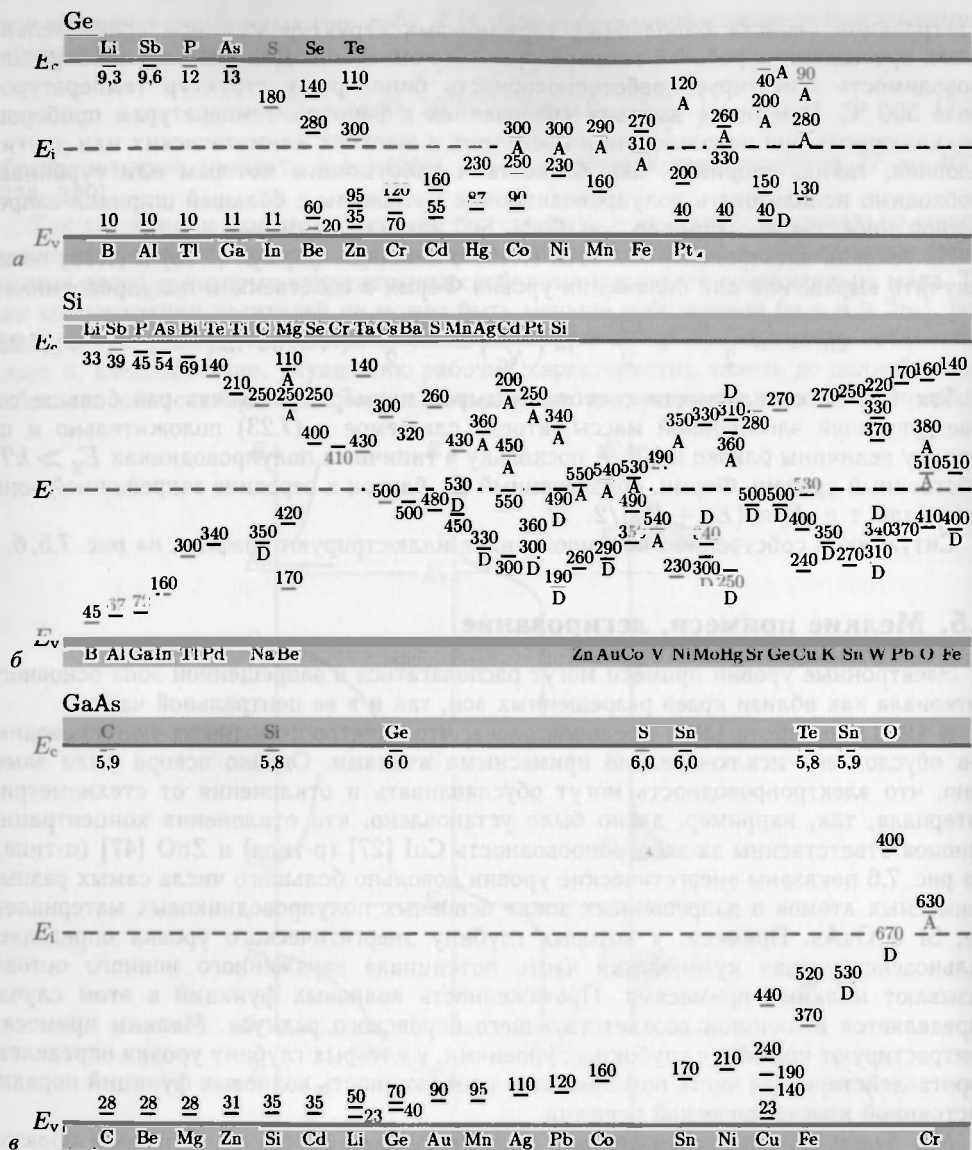


Рис. 7.6. Энергетические уровни (энергии ионизации) различных примесей (А — акцептор, D — донор) в Ge, Si и GaAs [384]

(относительно соседних кремниевых атомов) заряжен. Если же этот квазиатом с избыточным электроном ионизируется, фиксированный положительный заряд остается в месте расположения атома мышьяка.

У свободного атома мышьяка энергия ионизации равна 9,81 эВ. Рассматривая тот же атом, внедренный в полупроводник, прежде всего следует учесть диэлектрическое (поляризационное) экранирование кулоновского потенциала, описываемое диэлектрической (статической) постоянной ϵ_r , величина которой для типичных полупроводников порядка 10. Кроме того, следует учесть и перенормировку массы

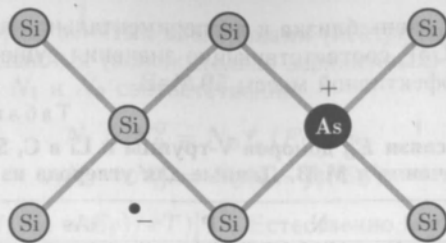


Рис. 7.7. Примесный атом мышьяка в кремнии, который после «отдачи» избыточного электрона становится положительно заряженным

электрона под действием периодического потенциала кристалла. Соответствующая эффективная масса, как правило, меньше массы свободного электрона. Масштабируя соответствующим образом классическую задачу об атоме водорода в приближении изотропной эффективной массы m^* с учетом диэлектрического экранирования ($\epsilon_r > 1$) (Приложение G), легко получить для энергии связи (энергии ионизации) E_D^b электрона на мелком уровне (относительно континуума свободных состояний зоны проводимости с $E > E_C$) выражение

$$E_D^b = \frac{m_e^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2}, \quad (7.24)$$

где последний сомножитель — энергия ионизации свободного атома водорода, т.е. постоянная Ридберга, равная 13,6 эВ. Для типичных полупроводников порядок первого сомножителя формулы (7.34) $\sim 10^{-1}$, а второго $\sim 10^{-2}$, и поэтому типичные энергии связи мелких доноров находятся в окрестности 10 МэВ. Спектр возбуждения водородоподобных состояний мелких доноров и акцепторов может быть исследован экспериментально (см. раздел 9.6). Соответственно для протяженности волновой функции электрона, связанного на мелком доноре, мы имеем

$$a_D = \frac{m_0}{m_e^*} \epsilon_r a_B, \quad (7.25)$$

где $a_B = 0,053$ нм — боровский радиус водородного атома. Так как в формулу (7.25) входят отношения масс и диэлектрическая проницаемость, величина a_D значительно превосходит a_B и, например, для GaAs равна 10,3 нм. Заметим, что применительно к полупроводникам с анизотропными минимумами спектра зоны проводимости, таким как Si, Ge или GaP, «эллиптически деформированная» водородная задача с эффективными массами m_l и m_t подробно рассмотрена в работе [385].

Примеси, для расчета энергии ионизации которых применима формула (7.24), иногда называют примесями эффективной массы. Например, для Si (7.24) дает энергию связи 6 МэВ. Более точная модель с использованием тензора эффективной массы дает для этой же величины значение 9,05 МэВ. Несколько экспериментально определенных энергий связи мелких доноров в кремнии и германии приведены в табл. 7.2. Отметим, что у различных примесей могут быть довольно близкие энергии связи, различные лишь с помощью электронно-спинового резонанса (ESR), который разрешает энергию сверхтонкого взаимодействия электронного спина со спинами атомных ядер. На рис. 7.8. приведены соответствующие данные для As и P в Ge. Мультиплеты различаются ядерными спинами $I = 3/2$ для мышьяка (^{75}As) и $I = 1/2$ для фосфора (^{31}P) [386].

Энергии связи приведены для нескольких типов донорной примеси в материалах III–V в табл. 7.3. Отметим, что для GaAs величина энергии связи донора эффек-

тивной массы 5,715 МэВ очень близка к экспериментально наблюдаемым значениям. С другой стороны, для GaP соответствующие значения существенно отличаются от энергии связи донора эффективной массы 59 МэВ.

Таблица 7.2

Энергии связи E_D^b доноров V-группы и Li в C, Si, и Ge.
Все значения в МэВ. Данные для углерода из [387]

	Li	N	P	As	Sb
C		1700	≈ 500		
Si	33		45	49	39
Ge	9,3		12,0	12,7	9,6

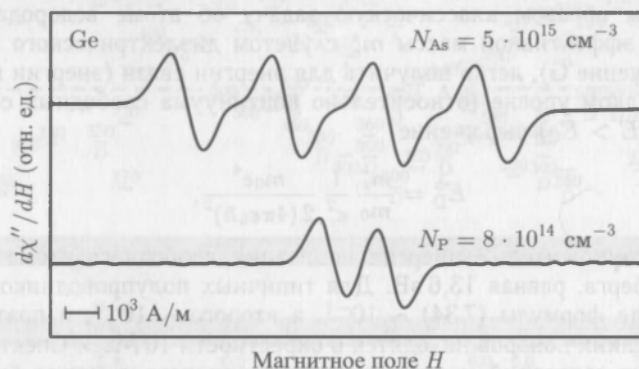


Рис. 7.8. Сигнал электронного спинового резонанса от As и P в германии. Магнитное поле \mathbf{H} параллельно [100], $T = 1,3$ К. С упрощением из [386]

Таблица 7.3

Энергии связи E_D^b доноров в GaAs [186], GaP [187] и GaN при малых концентрациях [188, 189]. Все величины в МэВ

Материал	V группа		III группа	
GaAs	S	5,854	C	5,913
	Se	5,816	Si	5,801
	Te	5,786	Ge	5,937
GaP	O	897	Si	85
	S	107	Ge	204
	Se	105	Sn	72
	Te	93		
GaN	O	39	Si	22

Как правило, мелкие доноры хаотично (случайным образом) распределены в твердых телах, хотя иногда встречаются и так называемые кластерные распределения. Концентрации доноров обычно обозначают символом N_D и, как правило, измеряют в см^{-3} .

Концентрацию доноров, занятых электронами (нейтральные доноры), обозначают символом N_D^0 , а ионизованных (положительно заряженных) — N_D^+ . Однако в литературе часто используют N_1 и N_0 соответственно:

$$N_1 = N_D^0 = N_D f_e(E_D), \quad (7.26a)$$

$$N_0 = N_D^+ = N_D(1 - f_e(E_D)), \quad (7.26b)$$

где $f_e(E_D) = [1 + \exp((E_D - E_F)/kT)]^{-1}$. Естественно, сумма концентраций заряженных и нейтральных доноров постоянна

$$N_D = N_D^+ + N_D^0, \quad (7.27)$$

а их отношение описывается формулой

$$\frac{N_D^0}{N_D^+} = \frac{N_1}{N_0} = \frac{f}{1-f} = \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right), \quad (7.28)$$

которую следует слегка модифицировать для учета вырождения донорного уровня.

Действительно, нейтральное состояние донора с захваченным электроном двукратно вырождено, так как соответствующее состояние может быть занято как электроном со спином вверх, так и со спином вниз. Следовательно, $g_1 = 2$, в то время как для ионизованного донора $g_0 = 1$. Кроме того, следует исключить возможность захвата двух электронов одним донорным центром (см. раздел 7.7.2), поскольку из-за кулоновского отталкивания энергия такого отрицательного иона N_D^{--} оказывается в зоне проводимости. По той же причине не следует принимать во внимание и возможный захват электрона на возбужденные состояния донора. Поэтому в дальнейшем мы будем попросту считать $\bar{g}_D = g_1/g_0 = 2$, как и предполагается в [392]¹⁾, и, следовательно, с учетом вырождения вместо (7.28)

$$\frac{N_D^0}{N_D^+} = \frac{N_1}{N_0} = \bar{g}_D \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right), \quad (7.29)$$

которое можно объяснить исходя из термодинамических соображений (см. раздел 4.2.2), анализа темпов захвата и эмиссии или просто устремив температуру к бесконечности $T \rightarrow \infty$.

С учетом (7.29) для вероятностей заселенностей f^1 и f^0 будем иметь

$$f^1 = \frac{N_1}{N_D} = \frac{1}{\bar{g}_D^{-1} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right) + 1}, \quad (7.30a)$$

$$f^0 = \frac{N_0}{N_D} = \frac{1}{\bar{g}_D \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{kT}\right) + 1}. \quad (7.30b)$$

Теперь, предположив, что в зоне проводимости нет электронов, поступивших из валентной зоны, что справедливо при достаточно низких температурах ($N_D \gg n_i$), можно считать, что число электронов в зоне проводимости равно числу ионизованных доноров:

$$n = f^0 N_D = N_0 = \frac{N_D}{\bar{g}_D \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right) + 1} = \frac{n}{n + n_i} N_D = \frac{n}{1 + n_i/n} N_D, \quad (7.31)$$

¹⁾ Мы не согласны с рассмотрением долиного вырождения в [392] как фактора вырождения донорного уровня для Ge и Si.

где $n_1 = -(N_C/\bar{g}_D) \exp(-E_D^b/kT)$ или, используя в качестве условия электронейтральности,

$$-n + N_D^+ = -n + N_0 = 0 \quad (7.32)$$

и, подставив сюда n , согласно формуле (7.15), получим уравнение:

$$N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) = \frac{N_D}{1 + \bar{g} \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)} = 0 \quad (7.33)$$

для определения положения уровня Ферми¹⁾. Решение (7.33) имеет вид

$$E_F = E_C - E_D^b + kT \ln \left[\frac{[1 + 4\bar{g}_D(N_D/N_C) \exp(E_D^b/kT)]^{1/2}}{2\bar{g}_D} \right]. \quad (7.34)$$

Как и ожидалось, при $T \rightarrow 0$ уровень Ферми оказывается посередине между заполненными состояниями примеси и незаполненной зоной проводимости, т.е. $E_F = E_C - E_D^b/2$. Графики на рис. 7.9, а показывают положение уровня Ферми в кремнии с донорным уровнем, энергия связи которого равна 45 МэВ. При низких температурах решение (7.34) можно аппроксимировать зависимостью (штриховая кривая, показанная на рис. 7.9, б)

$$E_F \cong E_C - \frac{1}{2} E_D^b + \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{N_D}{\bar{g}_D N_C} \right). \quad (7.35)$$

Вымораживание носителей в п-кремнии детально рассмотрено в [394] с учетом тонкой структуры донорных состояний. Заметим, что довольно высокая энергия связи донорных состояний в кремнии приводит к температуре вымораживания ~ 40 К, что и ограничивает применения кремниевых приборов при низких температурах. В германии энергия ионизации донора меньше, поэтому характерная температура вымораживания ≈ 20 К соответственно меньше, чем у Si. Электропроводность п-GaAs сохраняется до значительно меньших температур.

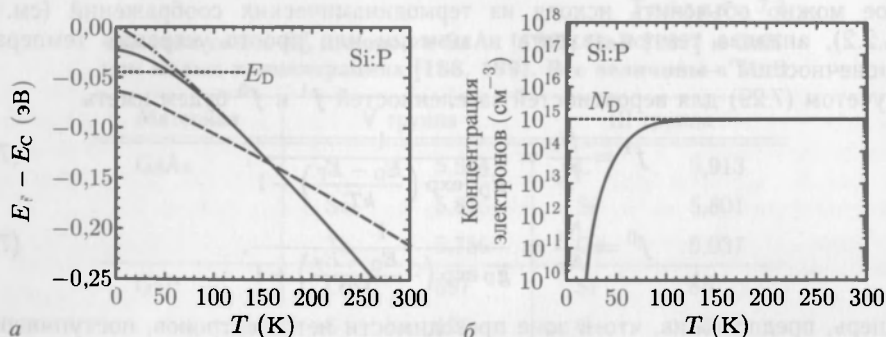


Рис. 7.9. а — положение уровня Ферми в Si:P ($N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $E_D^b = 45 \text{ МэВ}$, $N_A = 0$) как функция температуры без учета влияния собственных носителей и соответствующие приближенные зависимости для малых (штриховая линия (7.35)) и высоких (штрихпунктирная линия (7.36)) температур. Нуль энергии отвечает положению (температурно зависимому, табл. 6.3) края зоны проводимости. б — соответствующие температурные зависимости концентрации электронов в зоне проводимости

¹⁾ Как обычно, уровень Ферми определяется из условия полной электронейтральности, см. также раздел 4.2.2

Заметим также, что темп вымораживания обуславливают соответствующие процессы ионизации и рекомбинации, микроскопика которых отвечает поглощению (испусканию) глубоко инфракрасных фотонов [395, 396].

При высоких температурах решение (7.34) близко к

$$E_F \cong E_C + \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{N_D}{N_C} \right), \quad (7.36)$$

показано на рис. 7.9, а штрихпунктирной линией.

С помощью (7.34) получим выражение для концентрации электронов в зоне проводимости

$$n = \exp \left(-\frac{E_D^b}{kT} \right) \frac{\left[1 + 4\hat{g}_D \frac{N_D}{N_C} \exp \left(\frac{E_D^b}{kT} \right) \right]^{1/2} - 1}{2\hat{g}_D} = \frac{2N_D}{1 + \left[1 + 4\hat{g}_D \frac{N_D}{N_C} \exp \left(\frac{E_D^b}{kT} \right) \right]^{1/2}}. \quad (7.37)$$

Соответствующая температурная зависимость приведена на рис. 7.9, б. Закономерность (7.37) очень хорошо согласуется с экспериментальными данными, как это видно, например, на графиках Аррениуса ($\ln n$ от T^{-1}) для германия, легированного Ga (рис. 7.10).

При низких температурах

$$n \cong \sqrt{\frac{N_D N_C}{\hat{g}_D}} \exp \left(-\frac{E_D^b}{2kT} \right) = \sqrt{n_i N_D}. \quad (7.38)$$

При сравнительно высоких температурах $n \approx N_D$. Этот режим с почти полностью ионизированными донорами называют истощением либо насыщением. Отметим, что в этом режиме по-прежнему действует закон действующих масс $np = n_i p_i$, хотя при этом $n \gg p$.

Ясно, что при дальнейшем повышении температуры в электронном балансе необходимо учитывать и электроны, термовозбужденные в зону проводимости из валентной зоны. При этом надо дополнить уравнение электронеutrальности дырочным зарядом (все еще пренебрегая акцепторами)

$$-n + p + N_D^+ = 0. \quad (7.39)$$

Выразив здесь $p = n_i^2/n$ и снова воспользовавшись формулой (7.15), получим

$$N_C \exp \left(\frac{E_F - E_C}{kT} \right) - \frac{n_i^2}{N_C \exp \left(\frac{E_F - E_C}{kT} \right)} - \frac{N_D}{1 + \hat{g}_D \exp \left(\frac{E_F - E_D}{kT} \right)} = 0. \quad (7.40)$$

Это уравнение третьего порядка относительно $\exp(E_F/kT)$, решение которого имеет вид

$$E_F = E_C - E_D^b + kT \ln \left[\frac{\beta/\gamma + \gamma/N_C^2 - 1}{3\hat{g}_D} \right], \quad (7.41)$$

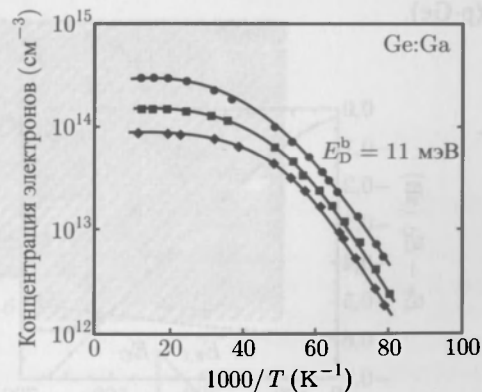


Рис. 7.10. Электронная концентрация как функция температуры для трех различных Ge:Ga образцов с уровнем легирования 10^{14} см^{-3} . Сплошные линии отвечают зависимости (7.37) с $E = 11 \text{ МэВ}$. С упрощением из [397]

где

$$\gamma = \left(\frac{-N^4 \alpha + \sqrt{(N^4 \alpha)^2 - 4(N^2 \beta)^3}}{2} \right)^{1/3}, \quad (7.42)$$

$$\beta = N_C^2 + 3\hat{g}_D N_C N_D \exp\left(\frac{E_D}{kT}\right) + 3\hat{g}_D^2 n^2 \exp\left(\frac{2E_D}{kT}\right),$$

$$\alpha = 2N_C^2 + 9\hat{g}_D N_C N_D \exp\left(\frac{E_D}{kT}\right) - 18\hat{g}_D^2 n^2 \exp\left(\frac{2E_D}{kT}\right).$$

На рис. 7.11 представлены графики соответствующих температурных зависимостей положения уровня Ферми и электронной концентрации, которая аналитически может быть выражена как

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_D^b}{kT}\right) \frac{\beta/\gamma + \gamma/N_C^2 - 1}{3\hat{g}_D} \quad (7.43)$$

с теми же коэффициентами (7.42). На графике 7.11, б ясно выявлены три главных области: собственной проводимости $n = n_i \gg N_D$; область истощения $n \approx N_D$ (промежуточные температуры) и область вымораживания при $kT \ll E_D$, когда электроны в основном находятся на донорах. Указанные 3 режима легко увидеть и на экспериментальных зависимостях рис. 8.5, а для доноров (n-Ge) и рис. 7.15 для акцепторов (p-Ge).

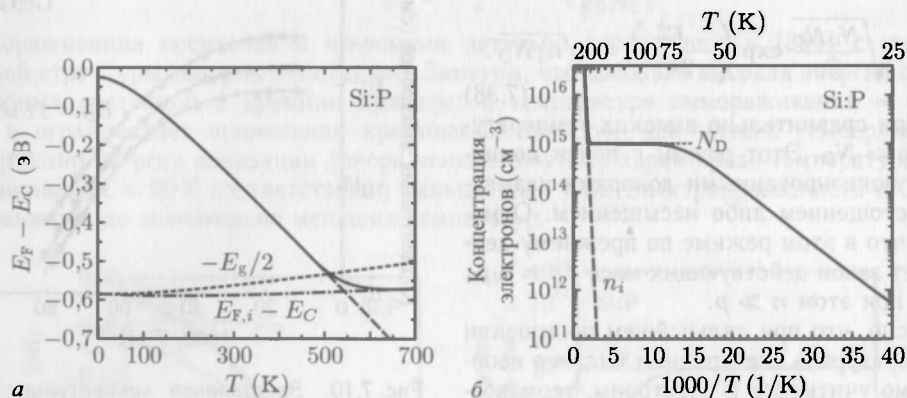


Рис. 7.11. а — Положение уровня Ферми в Si:P ($N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $E_D^b = 45 \text{ МэВ}$, $N_A = 0$) как функция температуры с учетом собственных носителей и температурной зависимости ширины запрещенной зоны (приведенной в табл. 6.3). Нуль энергии соответствует краю зоны проводимости при всех температурах. Точками показана температурная зависимость полуширины запрещенной зоны. Штриховой (штрихпунктирной) линией показаны низко- (высоко-) температурные аппроксимации, отвечающие формулам (7.35) и (7.23) соответственно. б — соответствующие температурные зависимости концентрации электронов. Штриховой линией показана собственная концентрация n_i .

Приведенные на рис. 7.12 графики того же типа, что и 7.11, а, показывают движение уровня Ферми от краев разрешенных зон к центру запрещенной с ростом температуры. Они показывают, что увеличение степени легирования сдвигает эту зависимость в сторону высоких температур.

Электронные состояния отдельных доноров могут быть непосредственно визуализированы с помощью сканирующей туннельной микроскопии (STM), как показано на рис. 7.13 для Si:P (кремний с фосфором). Для малых отрицательных смещений

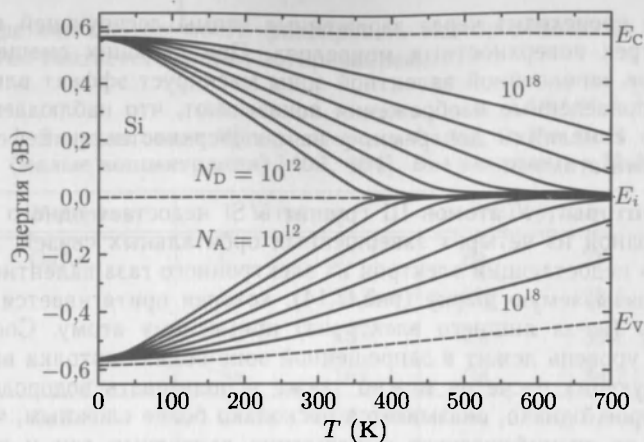


Рис. 7.12. Температурные зависимости положения уровня Ферми в кремнии при различных уровнях легирования акцепторами либо донорами 10^{12} , 10^{13} , ..., 10^{18} см^{-3} . За ноль энергии выбрано положение собственного уровня Ферми при всех температурах. Зависимость от температуры положения краев разрешенных зон показано штриховыми линиями

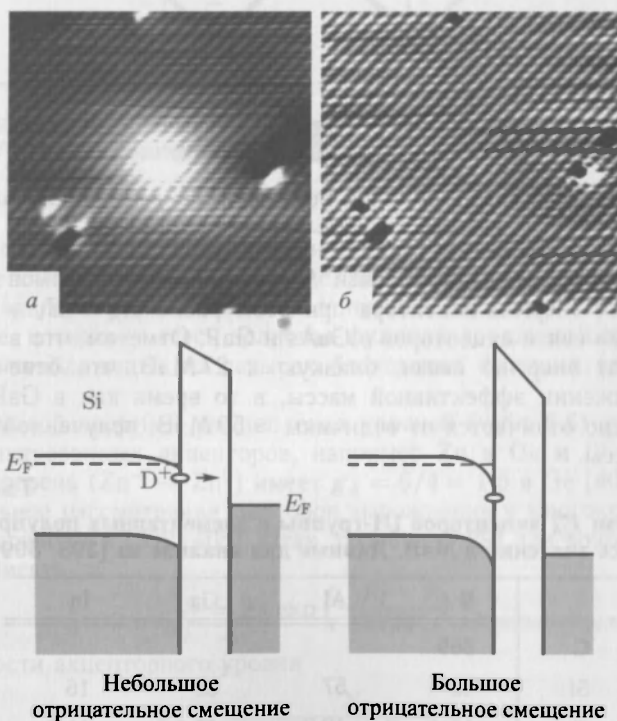


Рис. 7.13. Полученный туннельной микроскопией образ заполненного состояния атома фосфора под Si (001) поверхности в режиме постоянного туннельного тока 110 пА. Уровень легирования — $5 \cdot 10^{17}$ см^{-3} . а — смещение образца $-0,6$ В; б — $-1,5$ В между Si:P и туннельной иглой. Размер поля изображения $22 \times 22 \text{ нм}^2$ [400], с разрешения ©2004 APS. Нижний ряд: схематичные зонные диаграммы для указанных значений напряжения смещения

туннелирование происходит через заряженные атомы легирующей примеси, локализованные в трех поверхностных монослоях. При больших смещениях большой вклад электронов заполненной валентной зоны маскирует эффект влияния доноров. Тем не менее, приведенные изображения показывают, что наблюдаемые контрасты связаны именно с мелкими донорами, а не с поверхностными дефектами или же адсорбированными атомами.

7.5.2. Акцепторы. У атомов III группы в Si недостает одного электрона для формирования одной из четырех завершенных орбитальных связей. Поэтому такой атом «занимает» недостающий электрон из электронного газа валентной зоны, оставляя в ней так называемую дырку (рис. 7.14), которая притягивается к отрицательно заряженному (из-за лишнего электрона) примесному атому. Соответствующий энергетический уровень лежит в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Для соответствующих расчетов можно также использовать водородоподобное рассмотрение, которое, однако, оказывается несколько более сложным, чем в ситуации с донорами, из-за специфического вырождения валентных зон и гофрированного энергетического спектра.

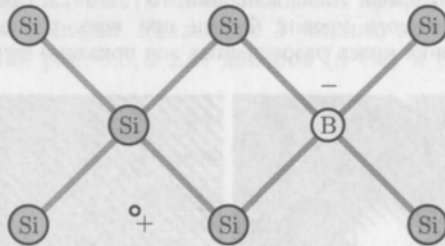


Рис. 7.14. Примесный атом бора в кремнии. Бор принимает дополнительный электрон и становится отрицательно заряженным

В табл. 7.4 приведены энергии связи E_A^b для типичных атомов III группы в Si и Ge. Абсолютная энергия акцептора при этом равна $E_A = E_V + E_A^b$. В табл. 7.5 приведены энергии связи акцепторов в GaAs и GaP. Отметим, что в GaAs несколько акцепторов имеют энергию связи, близкую к 27 МэВ, что отвечает водородной модели в приближении эффективной массы, в то время как в GaP энергия связи акцепторов заметно отличается от величины ≈ 50 МэВ, полученной в приближении эффективной массы.

Таблица 7.4

Энергии связи E_A^b акцепторов III-группы в элементарных полупроводниках. Все значения в МэВ. Данные для анализа из [398, 399]

	B	Al	Ga	In
C	369			
Si	45	57	65	16
Ge	10,4	10,2	10,8	11,2

Полупроводники, в которых в электропроводности доминирует ток дырок, называют материалом p-типа. В противоположной ситуации, когда доминирует электронная компонента тока, соответственно, n-типа. Заметим, что некоторые металлы также проявляют дырочную проводимость (например, Al). Существенно, что в отличие

от металлов, где тип проводимости фиксирован, тип проводимости полупроводника легко изменяется соответствующим легированием.

Таблица 7.5

**Энергии связи E_A^+ акцепторов в GaAs, GaP и GaN
(малые концентрации) [403, 404]. Все величины в МэВ**

Материал	V группа		III группа	
GaAs	C	27	Be	28
	Si	34,8	Mg	28,8
	Ge	40,4	Zn	30,7
	Sn	167	Cd	34,7
GaP	C	54	Be	57
	Si	210	Mg	60
	Ge	265	Zn	70
			Cd	102
GaN	C	230	Mg	220
	Si	224	Zn	340
			Cd	550

Концентрацию акцепторов обозначают символом N_A . Концентрацию нейтральных акцепторов — N_A^0 , а заряженных — N_A^- . Разумеется,

$$N_A = N_A^0 + N_A^- \quad (7.44)$$

В отличие от ситуации с донорными центрами, где двукратно вырожденным по спину является нейтральное состояние, для акцепторных примесей фактор вырождения для однократно заполненного и пустого акцепторного уровня g_A равен четырем для Ge, поскольку здесь волновая функция локализованной дырки формируется в ЕМА приближении из четырех блоховских функций (легкие и тяжелые дырки) [401].

В Si с его малой энергией расщепления уровней (табл. 6.6) $g_A = 6$ [402]. Для двукратно ионизированных акцепторов, например Zn в Ge и Si (см. раздел 7.7.3), более мелкий уровень ($Zn^0 \rightarrow Zn^+$) имеет $g_A = 6/4 = 1,5$ в Ge [402].

Более детальное рассмотрение факторов вырождения у многократно заряженных акцепторов содержится в [392, 405]. Итак, подобно (7.29) для доноров, для акцепторов следует записать

$$\frac{N_A^0}{N_A} = \bar{g}_A \exp\left(-\frac{E_F - E_A}{kT}\right), \quad (7.45)$$

а для заселенности акцепторного уровня

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + \bar{g}_A \exp\left(-\frac{E_F - E_A}{kT}\right)}. \quad (7.46)$$

Формулы для определения положения уровня Ферми и температурной зависимости плотности дырок аналогичны полученным ранее для электронов и доноров, поэтому здесь не приводятся. Аналогично графику (рис 7.11,б) для электронной концентрации в п-легированном Ge, на рис. 7.15 представлена температурная

зависимость концентрации дырок в р-легированном Ge [406]. Энергии активации различных акцепторных примесей достаточно близки ≈ 11 МэВ (см. табл. 7.4). Различия между типичными акцепторными примесями в Si (B, Al, Ga) можно определить методом фототермической ионизационной спектроскопии [406] (см. раздел 9.6).

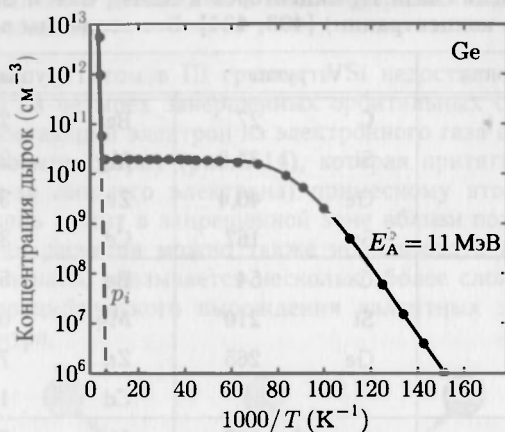


Рис. 7.15. Концентрация носителей как функция температуры в Ge р-типа. Концентрация мелких уровней $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$; сплошная линия — согласование экспериментальных данных, штриховая — собственная концентрация носителей n_i [406], с разрешения ©2004 APS

Представленные на рис. 7.12 температурные зависимости положения уровня Ферми в кремнии включают и зависимости для кремния р-типа при различных концентрациях акцепторов. С ростом температуры уровень Ферми сдвигается от края валентной зоны ($T = 0$, $E_F = E_V + E_A^b/2$) к середине запрещенной зоны (уровень Ферми собственного полупроводника).

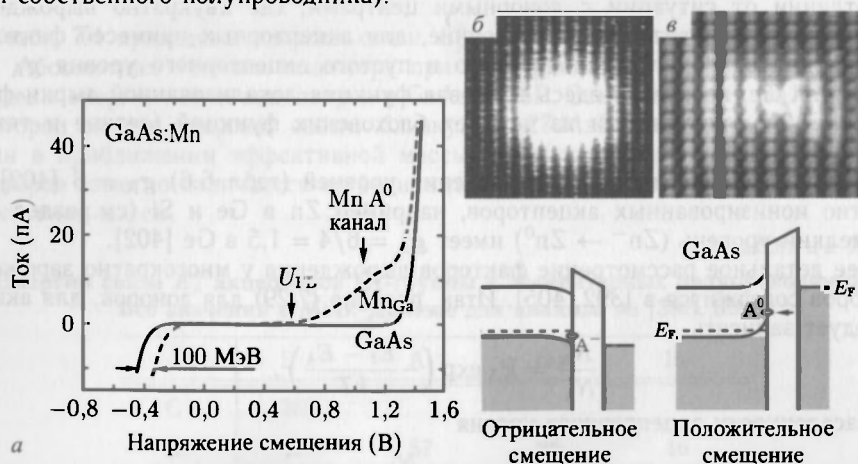


Рис. 7.16. а — туннельные I - V -характеристики GaAs:Mn образца. Сплошная (штриховая) линия получена для чистого GaAs (подповерхностный Mn/Ga). U_F означает рассчитанное напряжение плоских зон [408]. б, в — STM-изображение атома Mn под поверхностью (110) GaAs. Уровень легирования — $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. б — смещение образца $-0,7$ В, в — $+0,6$ В. Под STM-изображениями схематично показаны зонные диаграммы системы GaAs:Mn-игла. Раз-
мер поля изображения б — $8 \times 8 \text{ нм}^2$ и в — $5,6 \times 5 \text{ нм}^2$ [408]

Волновые функции акцепторов также могут быть визуализированы при использовании сканирующей туннельной микроскопии [407]. В работе [408] сообщалось о полученных туннельных изображениях ионизированного и нейтрального Мп в GaAs (рис. 7.16, б). Туннельные I - V -характеристики представлены тут же на рис. 7.16, а. При отрицательных напряжениях акцептор ионизован и выглядит сферически симметричным за счет влияния кулоновского потенциала A^- иона на состояния в валентной зоне кристалла. При умеренных положительных смещениях туннелирование происходит через нейтральные состояния. Наблюдаемая волновая функция A^0 похожа на галстук-бабочку благодаря подмешиванию d-волновых функций [409]. Рассматриваемый атом Мп предположительно расположен в третьем подповерхностном атомном слое. При более высоких положительных смещениях контраст изображения, обусловленный примесью, пропадает, поскольку в изображении доминируют большие туннельные токи из острого зонда непосредственно в пустую зону проводимости.

7.5.3. Компенсация. Когда доноры и акцепторы одновременно присутствуют в кристалле, примесь меньшей концентрации будет компенсировать часть примеси более высокой концентрации. Можно сказать, что электроны доноров при этом рекомбинируют с дырками на акцепторах, а тип полупроводника определяется доминирующей примесью. Такие ситуации осуществляются либо специальным дополнительным подлегированием, либо возникают сами собой благодаря фоновым (остаточным) примесям, т.е. донорам (акцепторам) в р-легированном (п-легированном) полупроводнике. Кроме того, в ряде случаев формируются так называемые донорно-акцепторные пары, проявляющие специфические свойства, отличные от свойств простой суперпозиции монодонора и моноакцептора (см. [205] для Se и В в Si).

С учетом компенсации условие зарядовой нейтральности следует записать, наконец, в его наиболее общей форме

$$-n + p - N_A^- + N_D^+ = 0. \quad (7.47)$$

Рассмотрение ситуации с наличием доноров и акцепторов мы проведем, ограничив себя областью достаточно низких температур (или широких запрещенных зон), так чтобы можно было пренебречь собственной концентрацией носителей. Предположим также адекватность Больцмановской статистики и будем рассматривать случай $N_D > N_A$. Кроме того, вполне обоснованно при этом полагать, что все акцепторы ионизированы $N_A^- = N_A$, так как в этом случае имеется достаточно отдаленных донорами электронов, способных компенсировать акцепторы. При этих условиях, несмотря на температуру, можно полагать концентрацию свободных дырок $p = 0$ и считать полупроводник материалом п-типа. В рамках сделанных предположений для определения уровня Ферми необходимо решать несколько модифицированное по сравнению с (7.33) уравнение электронейтральности

$$n + N_A^- - N_D^+ = 0, \quad (7.48)$$

перепишав которое, будем иметь:

$$N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) + N_A - \frac{N_D}{\hat{g} \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right) + 1}. \quad (7.49)$$

Отсюда получим: $N_D - N_A - n = \hat{g}_D^+ \hat{g}_D \exp\left(\frac{E_F - E_D}{kT}\right)$, используя (7.29).

Соотношения (7.48), (7.15) и (7.49) можно записать в форме [410]

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_C}{\hat{g}_D} \exp\left(-\frac{E_D^b}{kT}\right). \quad (7.50)$$

Аналогично для компенсированного р-типа

$$\frac{p(p + N_D)}{N_A - N_D - p} = \frac{N_V}{\hat{g}_A} \exp\left(-\frac{E_A^b}{kT}\right). \quad (7.51)$$

Решением (7.49) является

$$E_F = E_C - E_D^0 + kT \ln \left\{ \frac{\left[\alpha^2 + 4\hat{g}_D \frac{N_D - N_A}{N_C} \exp\left(\frac{E_D^b}{kT}\right) \right]^{1/2} - \alpha}{2\hat{g}_D} \right\}, \quad (7.52)$$

$$\alpha = 1 + \hat{g}_D \frac{N_A}{N_C} \exp\left(\frac{E_D^b}{kT}\right) = 1 + \frac{N_A}{\beta},$$

$$\beta = \frac{N_C}{\hat{g}} \exp\left(-\frac{E_D^b}{kT}\right).$$

При этом для концентрации носителей из (7.50) получим

$$n = \sqrt{(N_A - \beta)^2 + 4N_D\beta} - \frac{N_A + \beta}{2}. \quad (7.53)$$

Когда $N_A = 0$, $\alpha = 1$, как и следовало ожидать, формула (7.53) сводится к (7.34). При $T = 0$ уровень Ферми лежит на энергии донора $E_F = E_D$, поскольку донорный уровень только частично заполнен ($N_D^0 = N_D - N_A$). Для низких температур приближенно уровень Ферми равен

$$E_F \cong E_C - E_A^b + kT \ln\left(\frac{N_D/N_A - 1}{\hat{g}}\right), \quad (7.54)$$

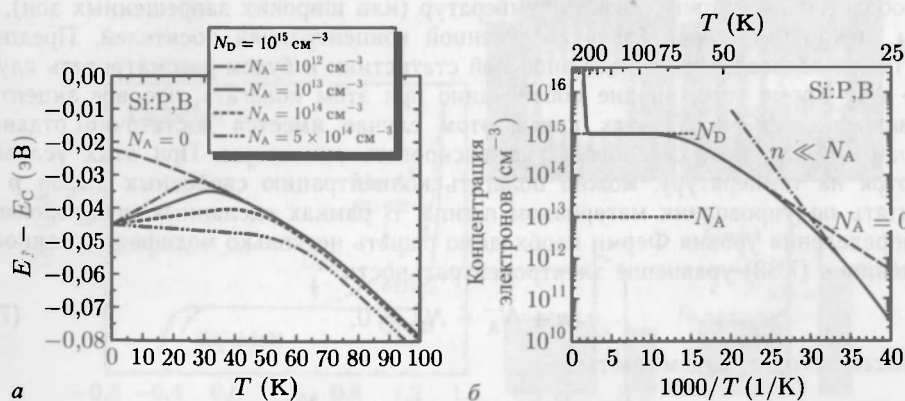


Рис. 7.17. *a* — температурная зависимость положения уровня Ферми в частично компенсированном Si:P,B ($N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $E_D^0 = 45 \text{ МэВ}$, $E_A^b = 45 \text{ МэВ}$): сплошная линия — $N_A = 10^{13} \text{ см}^{-3}$, штриховая линия — $N_A = 0$, штрихпунктирная линия — $N_A = 10^{12} \text{ см}^{-3}$, линия укороченных штрихов — $N_A = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, штриховая с удвоенными точками — $N_A = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. *б* — температурная зависимость концентрации электронов при $N_A = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (в пренебрежении собственной концентрацией носителей), штриховая линия при $N_A = 0$ (формула (7.38)), а штрихпунктирная отвечает аппроксимации (7.55) для малых $n \ll N_A$

а соответствующая плотность носителей

$$n = \frac{N_C}{g_D} \exp \left(- \frac{E_D^b}{kT} \right) \left(\frac{N_D}{N_A} - 1 \right). \quad (7.55)$$

Для более высоких температур, когда ($n > N_A$), этот инкремент становится равным $E_D^b/2$, как и в некомпенсированном полупроводнике (рис. 7.17, б). А для существенно высоких температур в режиме истощения, но когда, тем не менее, $n_i < n$.

$$n \approx N_D - N_A \quad (7.56)$$

При еще больших температурах электронная плотность будет определяться формулой для собственной концентрации носителей, и только тогда концентрация дырок становится отличной от нуля $p \neq 0$!

Пример экспериментально определенной температурной зависимости концентрации дырок для слабо компенсированного p-Si ($N_D \ll N_A$) показан на рис. 7.18. Изменение наклона в окрестности $p = N_D$ очевидно.

При последовательном добавлении доноров в полупроводник p-типа сначала, пока $N_D \ll N_A$, дырочный тип проводимости сохраняется. Как только концентрация доноров становится больше концентрации акцепторов, происходит компенсация последних и соответствующее «переключение» типа проводимости с p- на n-тип. При этом минимальная концентрация носителей достигается при $N_D = N_A$, если температура отвечает режиму истощения примеси. Такое поведение

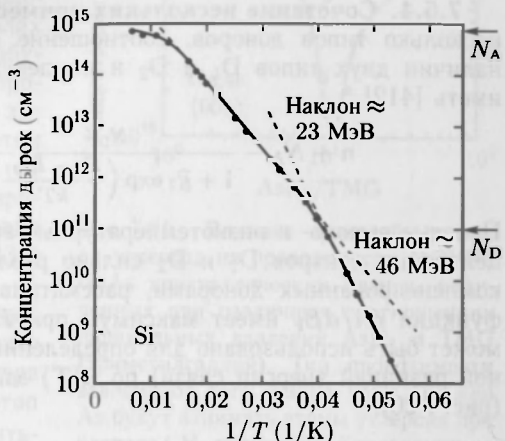


Рис. 7.18. Концентрация дырок в кремнии p-типа $N_A = 7,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $E_A^b = 46 \text{ мэВ}$ (вероятно, бор) и частичная компенсация с $N_D = 1,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ [411]

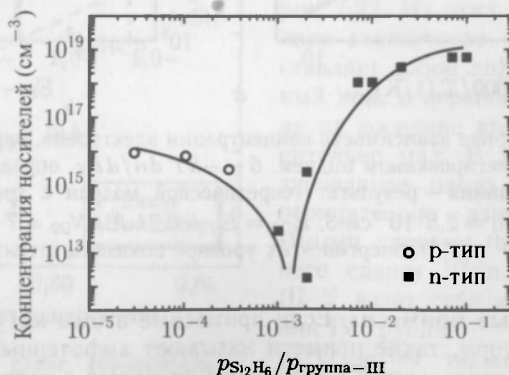


Рис. 7.19. Концентрация носителей и тип проводимости (пустые кружки — p, черные квадраты — n) для MOVPE-выращенных $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$ слоев на GaAs (001) (толщина слоев $\approx 1 \text{ мкм}$, $x \approx 5\%$, $y \approx 1,6\%$), легированных различным количеством кремния. Абсцисса — отношение парциального давления дисилана и источников материалов III группы (TMIn и TMGa) в газовой фазе поступающих в MOVPE-реактор. Сплошные линии условно координируют экспериментальные точки [414]

иллюстрируют данные, полученные для р-типа $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{N}_y$, легированного различными концентрациями кремния (рис. 7.19). Отметим, что при высоком содержании кремния происходит насыщение концентрации носителей заряда, обусловленное автокомпенсацией (см. раздел 7.5.5) и образованием кремниевых преципитатов. Поскольку энергии ионизации доноров и акцепторов, как правило, заметно различаются, случай $N_D = N_A$ заслуживает более подробного изучения.

7.5.4. Сочетание нескольких примесей. Если в полупроводнике присутствуют несколько типов доноров, соотношение (7.49) следует обобщить. Например, при наличии двух типов D_1 и D_2 и компенсирующих акцепторов вместо (7.49) будем иметь [412]

$$n + N_A - \frac{N_{D1}}{1 + \bar{g}_1 \exp\left(\frac{E_F - E_{D1}}{kT}\right)} - \frac{N_{D2}}{1 + \bar{g}_2 \exp\left(\frac{E_F - E_{D2}}{kT}\right)} = 0. \quad (7.57)$$

Простые высоко- и низкотемпературные аппроксимации можно получить, когда концентрации центров D_1 и D_2 сильно различаются. Случай нескольких акцепторов, компенсированных донорами, рассматривается аналогично. Как показано в [413], функция dn/dE_F имеет максимум при E_F , равном энергии донорного центра, что может быть использовано для определения вклада различных доноров (с существенной разницей энергии связи) по $n(T)$ зависимости, измеренной по эффекту Холла (рис. 7.20).

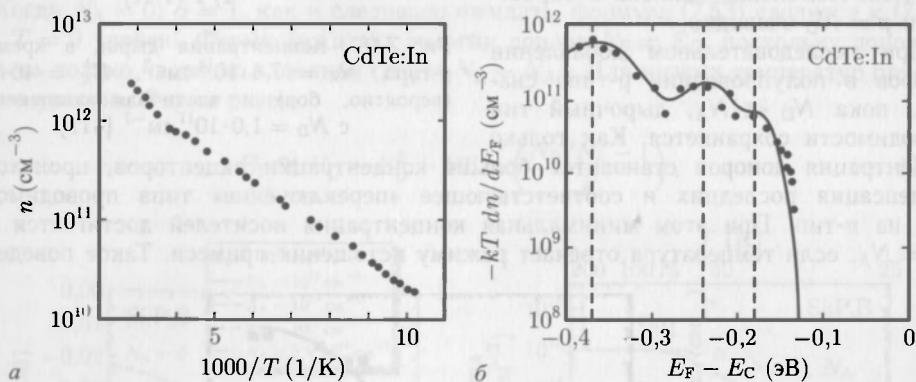


Рис. 7.20. *а* — температурная зависимость концентрации электронов, определенная по эффекту Холла в образце GaTe, легированном индием. *б* — $-kT dn/dE_F$, определенная из холловских измерений. Сплошная линия — результат теоретической модели с тремя уровнями доноров ($E_{D1} = E_C - 0,37$ эВ, $N_{D1} = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $E_{D2} = E_C - 0,24$ эВ, $N_{D2} = 7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $E_{D3} = E_C - 0,18$ эВ, $N_{D3} = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$), энергии этих уровней показаны штриховыми линиями [413]

7.5.5. Амфотерные примеси. Если примесные атомы могут действовать и как доноры, и как акцепторы, такие примеси называют амфотерными. Это могут быть, например, примеси с несколькими квантовыми уровнями в запрещенной зоне (такие как Au в Si или Ge). Характер (тип) электрофизических проявлений примесных атомов такого рода зависит от положения уровня Ферми. Другая возможность альтернативного поведения примеси характерна для полупроводниковых бинарных соединений, таких как GaAs, где, например, углерод является донором, если он занимает галлиевые места в кристаллической решетке, и, соответственно, акцептором, оказавшись на месте As.

При этом, например, особенности кинетики роста кристалла могут определять тип его проводимости. На рис. 7.21 приведены данные об обусловленной остаточным углеродом проводимости GaAs-пленок, выращенных MOVPE методом при различных условиях роста. При высоком (малом) парциальном давлении мышьяка агрегация углерода в As-узлах решетки менее (более) вероятна, что и обуславливает, соответственно, n-тип (р-тип) проводимости пленки. Кроме того, различный характер агрегации примесей в узлах решетки бинарных соединений может зависеть и от ориентации поверхности роста. Так, например, при одном и том же потоке Ga пленка (001) GaAs получается n-типа, а пленка (331) GaAs — р-типа проводимости.

Плотность заряда в ядрах примесных атомов можно исследовать по изомерному сдвигу результатов спектроскопии Мессбауэра [416, 417]. В III–V полупроводниках изотоп ^{119}Sn может контролируемым образом вводиться либо в катионные, либо в анионные узлы решетки, проявляя себя либо как донор, либо как акцептор. Это осуществляется введением ^{119}In либо ^{119}Sb в узлы, предназначенные для компонентов III либо V группы. Затем каждый из них в результате радиоактивного

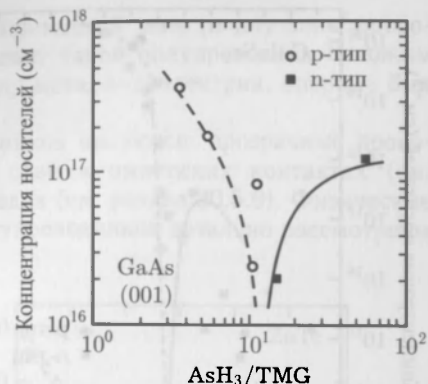


Рис. 7.21. Влияние фоновой примеси углерода на проводимость MOVPE GaAs кристаллических пленок, полученных при различных соотношениях парциальных давлений AsH_3 и TMG (триметилгаллий). Тип проводимости зависит от того, какие узлы Ga или As будут занимать атомы углерода при распаде CH_3 радикалов. Квадратики на рисунке отвечают n-, а кружочки — р-типу проводимости. Экспериментальные данные из [415]

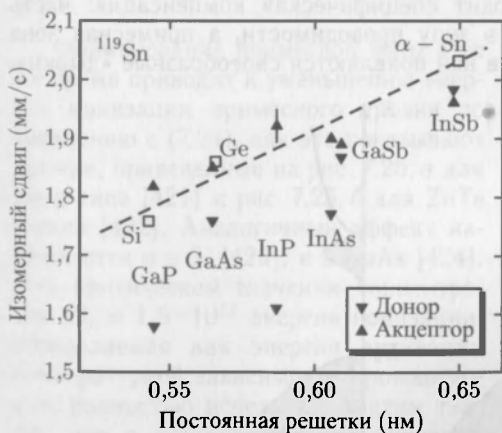


Рис. 7.22. Изомерный сдвиг (относительно GaSnQ_3) от ^{119}Sn в различных сложных III–V полупроводниках. Штриховая линия — тенденция изоэлектронного замещения. Экспериментальные данные из [417]

CuInSe_2 избыточные атомы меди занимают межузельные позиции, а также стимулируют образование вакансий селена, что способствует n-типу электропроводности.

распада превращается в ^{119}Sb , не покидая своего узла решетки.

Изомерный сдвиг ^{119}Sn в различных III–V полупроводниках показан на рис. 7.22. Из этих данных в [417] сделано заключение, что Sn донор представляет собой положительно заряженный ион, а перенос электронного заряда на соседние атомы V группы относительно мал. В этих условиях ионизированное олово представляет собой отрицательно заряженный акцептор. Иными словами, в результате изомерного сдвига ^{119}Sn в полупроводниках III–V ведет себя как примесь замещения IV группы.

Отметим также, что и точечные дефекты, отвечающие нарушениям идеальной стехиометрии, могут оказаться электроактивными и существенно изменить концентрацию носителей и даже тип проводимости. Например, в случае

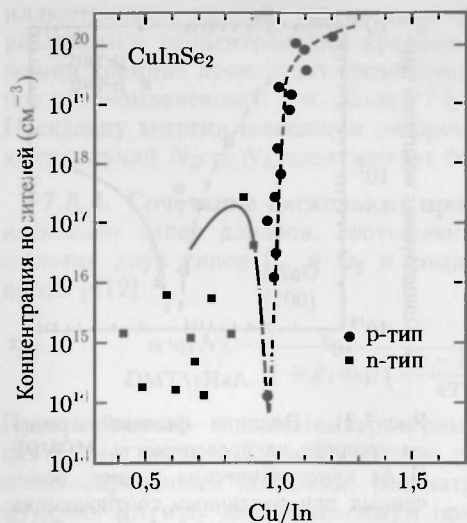


Рис. 7.23. Тип проводимости и концентрации носителей (п-тип — квадратики, р-тип — кружки) как функция стехиометрии в тонких пленках CuInSe_2 . Экспериментальные данные из [418]

к образованию примесной зоны с резкими краями. При хаотическом расположении примесных атомов края примесных зон размываются и образуют соответствующие «хвосты», а при достаточно высокой концентрации примесная зона перекрывается с зоной проводимости. При этом происходит специфическая компенсация: часть электронов из примесной зоны переходит в зону проводимости, а примесная зона оказывается только частично заполненной; в ней появляются своеобразные «дырки».

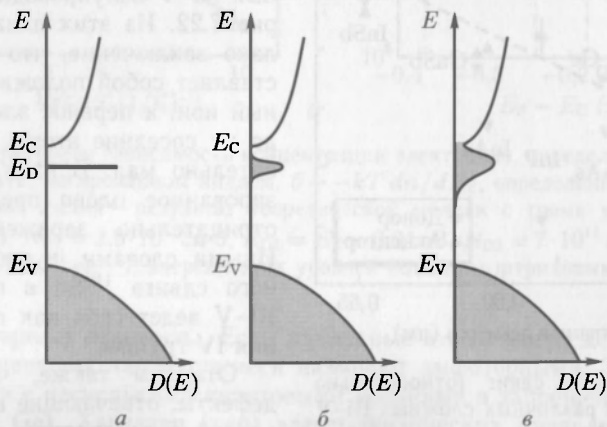


Рис. 7.24. Принцип формирования примесной (донорной) зоны. *а* — малая концентрация примеси и резкая (δ -образная) плотность состояний на $E = E_D$, *б* — развитие примесной зоны с возрастанием уровня легирования, *в* — дальнейшее расширение примесной зоны и ее перекрытие с зоной проводимости при достаточно высокой концентрации примесей. Затененные площади указывают электронные состояния, заполненные при $T = 0\text{ K}$

Заметим также, что этот материал особенно чувствителен к дефициту Se и любым отклонениям от идеальной стехиометрии Cu/In компонент (рис. 7.23) [418].

7.5.6. Сильное легирование. При малых концентрациях примесные атомы находятся на достаточно большом удалении друг от друга и их можно считать несвязанными. При низких температурах и низких уровнях легирования полупроводники ведут себя подобно изоляторам, демонстрируя весьма малую электропроводность, отвечающую специфическому «прыжковому» механизму подвижности носителей.

При достаточно больших концентрациях, напротив, характерные межпримесные расстояния уменьшаются настолько, что становится существенным перекрытие их волновых функций, в результате чего образуются так называемые примесные зоны (рис. 7.24). Как известно, периодическое расположение примесных атомов привело бы, согласно модели Кронига–Пенни,

В результате возникает электропроводность по примесной зоне (и дну зоны проводимости) даже при низкой температуре, что делает такой полупроводник похожим на металл. Такой механизм, отвечающий переходу металл–диэлектрик, впервые был предложен Мотом [419].

Примерами сильнолегированных полупроводников являются: прозрачные проводящие окислы СТО (см. гл. 19), контактный слой в омических контактах (см. раздел 20.2.3) и активные слои в туннельных диодах (см. раздел 20.5.9). Физические свойства и технология сильно легированных полупроводников детально рассмотрены в [420].

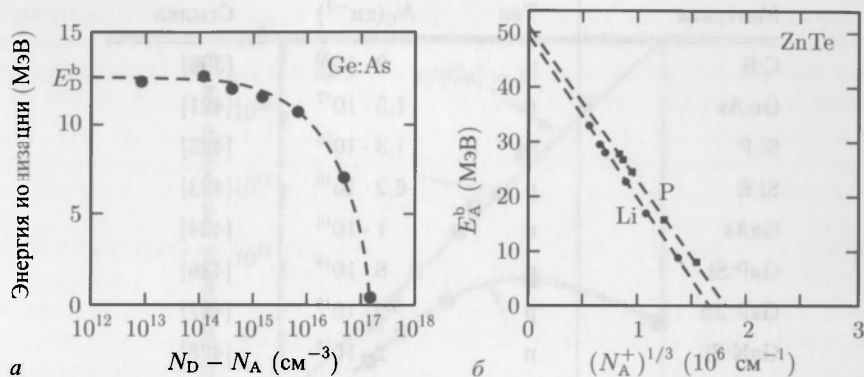


Рис. 7.25. *a* — энергия ионизации донора в Ge n-типа как функция концентрации. Стрелкой по оси ординат отмечено исходное значение E_D^b , отвечающее пределу малой концентрации (см. табл. 7.2) [421]. *б* — энергия ионизации акцепторов в ZnTe:Li и ZnTe:P как функция корня кубического из концентрации ионизированных акцепторов [422]

Формирование примесной зоны в то же время приводит к уменьшению энергии ионизации примесного уровня по сравнению с (7.24), как это показывают данные, приведенные на рис. 7.25, *a* для Ge p-типа [421] и рис. 7.25, *б* для ZnTe p-типа [422]. Аналогичный эффект наблюдается и в Si [423], и в GaAs [424]. При критическом значении концентрации $N_c = 1,5 \cdot 10^{17}$ энергия ионизации, определяемая как энергия активации температурной зависимости проводимости, полностью исчезает. Заметим также, что с повышением концентрации примеси исчезает и эффект вымораживания носителей (рис. 7.9), как это и показывают графики (рис. 7.26, *б*) для Si:P [423]. Аналогичный эффект наблюдается в GaAs и других типичных полупроводниках. Соответствующие значения критических примесных концентраций для них приведены в табл. 7.6.

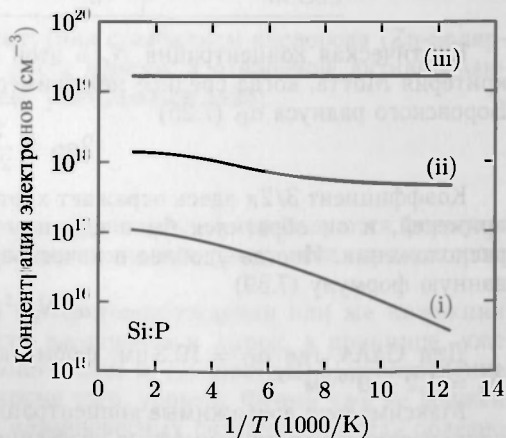


Рис. 7.26. Зависимость концентрации электронов от обратной температуры для Si:P с тремя различными концентрациями P (i) $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻³, (ii) $1,25 \cdot 10^{18}$ см⁻³, (iii) $1,8 \cdot 10^{19}$ см⁻³) [423]

Согласно результатам работ [421, 423], уменьшение энергии ионизации примеси (как донорной, так и акцепторной) от ее концентрации хорошо описывается зависимостью

$$E^b = E_c^b - \alpha N_i^{1/3} = E_c^b \left[1 - \left(\frac{N_i}{N_c} \right)^{1/3} \right], \quad (7.58)$$

где N_i — концентрация ионизированной примеси.

Таблица 7.6

**Критические концентрации легирующей примеси
в различных полупроводниках при комнатной температуре**

Материал	Тип	$N_c(\text{см}^{-3})$	Ссылка
C:B	p	$2 \cdot 10^{20}$	[399]
Ge:As	n	$1,5 \cdot 10^{17}$	[421]
Si:P	n	$1,3 \cdot 10^{18}$	[423]
Si:B	p	$6,2 \cdot 10^{18}$	[423]
GaAs	n	$1 \cdot 10^{16}$	[424]
GaP:Si	n	$6 \cdot 10^{19}$	[426]
GaP:Zn	p	$2 \cdot 10^{19}$	[427]
GaN:Si	n	$2 \cdot 10^{18}$	[428]
GaN:Mg	p	$4 \cdot 10^{20}$	[403]
$\text{Al}_{0,23}\text{Ga}_{0,77}\text{N:Si}$	n	$3,5 \cdot 10^{18}$	[429]
ZnTe:Li	p	$4 \cdot 10^{18}$	[422]
ZnTe:P	p	$6 \cdot 10^{18}$	[422]
ZnO:Al	n	$8 \cdot 10^{18}$	[430]

Критическая концентрация N_c в этой формуле может быть оценена с помощью критерия Мотта, когда среднее междоимесное расстояние сравнивается с величиной Боровского радиуса a_D (7.25)

$$2a_D = \frac{3}{2\pi} N_c^{1/3}. \quad (7.59)$$

Коэффициент $3/2\pi$ здесь отражает хаотичность пространственного распределения примесей, и он обратился бы в единицу в случае их регулярного периодического расположения. Иногда удобнее в качестве критерия Мотта использовать преобразованную формулу (7.59)

$$a_D N_c^{1/3} \approx 0,24. \quad (7.60)$$

Для GaAs, где $a_D = 10,3 \text{ нм}$, формула (7.59) дает в согласии с экспериментом $N_c = 1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Максимально достижимые концентрации электроактивных примесей ограничены: концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии; кулоновским отталкиванием; явлением автокомпенсации и предельными значениями растворимостей [383]. В табл. 7.7 приведены максимально возможные концентрации типичных электроактивных примесей в GaAs.

В качестве примера рассмотрим эпитаксиальные слои ZnO на сапфире (рис. 7.27). В условиях небольшого обогащения Zn (O-полярность) с двумерным характером роста наблюдается линейная зависимость концентрации носителей от концентрации Ga

Таблица 7.7

Максимально достижимая концентрация электроактивной части примеси в GaAs

Материал	Тип	$N_C(\text{см}^{-3})$	Ссылка
GaAs:Te	n	$2,6 \cdot 10^{19}$	[207]
GaAs:Si	n	$1,8 \cdot 10^{19}$	[208]
GaAs:C	p	$1,5 \cdot 10^{21}$	[209]
GaAs:Be	p	$2 \cdot 10^{20}$	[210]

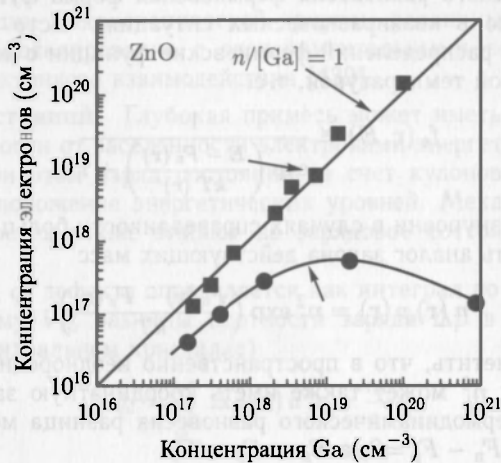


Рис. 7.27. Концентрация электронов как функция концентрации Ga в МВЕ-выращенном ZnO:Ga на сапфире для двух различных полярностей [425]

вплоть до 10^{20} см^{-3} . В противоположной ситуации с избытком кислорода (Zn-полярность) наблюдается трехмерный характер роста пленки, а отношение активированных атомов Ga к их полному числу начинает уменьшаться [425].

7.6. Квазиуровни Ферми

Напомним сначала, что если для концентрации носителей используются формулы (7.8), (7.9), тем самым предполагается термодинамическое равновесие, при котором $np = n_i^2$.

В неравновесных ситуациях, например при фотовозбуждении или же инжекции носителей в диодных структурах, плотности электронов и дырок, в принципе, уже не связаны друг с другом законом действующих масс и, следовательно, произведение np может существенно отличаться от n_i^2 , кроме того, уровень Ферми уже не должен быть постоянным в пространстве. В таких неравновесных ситуациях иногда полезно использовать так называемые квазиуровни Ферми F_n и F_p для электронов и дырок, определив их формулами

$$n(\mathbf{r}) = N_C F_{1/2} \left(\frac{F_n(\mathbf{r}) - E_C}{kT} \right), \quad (7.61a)$$

$$p(\mathbf{r}) = N_V F_{1/2} \left(-\frac{F_p(\mathbf{r}) - E_V}{kT} \right). \quad (7.61b)$$

Иногда квазиуровень Ферми по предложению В. Шокли¹⁾ называют «имреф» и обозначают как E_{F_n} или E_{F_p} . В тех случаях, когда можно использовать больцмановскую асимптотику функций Ферми, из (7.57) легко получить

$$F_n = E_C + kT \ln \left(\frac{n}{N_C} \right), \quad (7.62a)$$

$$F_p = E_V - kT \ln \left(\frac{p}{N_V} \right). \quad (7.62b)$$

Заметим, однако, что использование квазиуровней Ферми не предполагает, что распределение носителей по энергии действительно является фермиевским. В отсутствии термодинамического равновесия фермиевская форма функции распределения «не работает». Однако в квазиравновесных ситуациях часто можно использовать в качестве локальных распределений фермиевские функции с локальным квазиуровнем Ферми и локальной температурой, т. е.

$$f_e(\mathbf{r}, E) \cong \frac{1}{\exp \left(\frac{E - F_n(\mathbf{r})}{kT(\mathbf{r})} \right) + 1}. \quad (7.63)$$

Используя эти квазиуровни в случаях справедливости больцмановских аппроксимаций, можно записать аналог закона действующих масс

$$n(\mathbf{r}) p(\mathbf{r}) = n_i^2 \exp \left(\frac{F_n(\mathbf{r}) - F_p(\mathbf{r})}{kT} \right). \quad (7.64)$$

При этом следует заметить, что в пространственно неоднородных полупроводниках и в гетероструктурах n_i^2 может также иметь координатную зависимость. И, разумеется, в условиях термодинамического равновесия разница между квазиуровнями Ферми исчезает, т. е. $F_n - F_p = 0$, а $F_n = F_p = E_F$.

7.7. Глубокие уровни

Термин «глубокие уровни» означает тип дефекта или примеси, который дает электронный энергетический уровень в запрещенной зоне кристалла достаточно далеко от краев разрешенных зон. Энергию глубоких уровней, как правило, определяют короткодействующие компоненты потенциала, в то время как его дальнедействующая кулоновская часть приводит лишь к незначительной ее коррекции. Следует однако заметить, что некоторые глубокие уровни (в смысле влияния потенциала ионного остова) имеют энергию вблизи краев, а в некоторых случаях и внутри разрешенных зон. Соответствующие детали можно найти в работах [166, 435–438].

Волновые функции глубоких уровней сильно локализованы и поэтому не могут быть представлены в виде суперпозиции блоховских функций, как это делается для мелких уровней в приближении эффективной массы.

Как известно, локализация волновой функции в \mathbf{r} -пространстве обуславливает соответствующую делокализацию в \mathbf{k} -пространстве. То есть волновая функция содержит достаточно большое число компонент с волновыми векторами, далекими от центра зоны Бриллюэна (Γ -точки). Характерными примерами систем с глубокими уровнями являются Si:S, Si:Cu или InP:Fe, GaP:N, ZnTe:O. Глубокие уровни могут быть также обусловлены дефектами кристаллической структуры: вакансиями и атомами в антиузловых положениях.

¹⁾ В свое время Ферми разрешил Шокли называть квазиуровни обратным прочтением своего имени, но сделал это без особого энтузиазма.

Благодаря большому расстоянию от краев разрешенных зон глубокие уровни крайне не эффективны в смысле поставки носителей в разрешенные зоны. Скорее напротив: захватывая свободные носители, они тем самым уменьшают проводимость. В свою очередь, центры, которые могут захватывать как электроны, так и дырки обуславливают безызлучательную рекомбинацию электронов в валентную зону через глубокие уровни (см. также гл. 10). Они могут быть полезны при изготовлении полупрозрачных слоев с малой концентрацией носителей и быстрым временным откликом, т. е. для переключателей и фотодетекторов.

В то время как электронные свойства глубоких уровней довольно легко характеризуются соответствующими параметрами, их микроскопическая природа не вполне очевидна.

Для идентификации микроскопической природы различных дефектов используется теоретическое моделирование с экспериментальными результатами изучения парамагнитного сверхтонкого взаимодействия [439].

7.7.1. Заряд состояний. Глубокая примесь может иметь несколько зарядовых состояний в зависимости от заселенности электронами энергетических уровней в запрещенной зоне. При этом заряд состояний за счет кулоновского взаимодействия несколько смещает положение энергетических уровней. Механические напряжения решетки вокруг дефекта также влияют на зарядовое состояние и модифицируют энергию уровня.

Локальный заряд q_d дефекта определяется как интеграл по достаточно большому прилегающему объему V_∞ разницы плотности заряда $\Delta\rho$ в присутствии дефекта и в его отсутствии (идеальном кристалле).

$$q_d = \int_{V_\infty} \Delta\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{n e}{\epsilon_r}. \quad (7.65)$$

В полупроводниках заряд $q_d \epsilon_r$ равен целому числу элементарных зарядов. Соответствующее состояние дефекта называют n — зарядным. Каждое заряженное состояние имеет специфическую стабильную атомную конфигурацию \mathbf{R}_n , равно как основное и возбужденные электронные состояния.

Обсудим теперь, как концентрации различных зарядовых состояний зависят от положения уровня Ферми. Требование полной зарядовой нейтральности при использовании статистики Ферми–Дирака определяет химический потенциал электрона, т. е. уровень Ферми. Мы будем полагать при этом, что концентрация дефектов достаточно мала, чтобы их можно было считать невзаимодействующими.

Рассмотрим в качестве примера возможную реакцию $V^0 \rightleftharpoons V^+ + e^-$, где V^0 обозначает нейтральную вакансию, а V^+ — положительно заряженную, возникшую в результате ионизации электрона из вакансии в зону проводимости. Свободная энергия G зависит от числа n_0 нейтральных и n_+ положительно заряженных вакансий. Условием соответствующего минимума при этом является

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_0} dn_0 + \frac{\partial G}{\partial n_+} dn_+ = 0. \quad (7.66)$$

С учетом ограничения по электронейтральности $dn_0 + dn_+ = 0$ из (7.62) следует

$$\frac{\partial G}{\partial n_0} = \frac{\partial G}{\partial n_+}. \quad (7.67)$$

Используя (4.9) для невзаимодействующих дефектов, можно записать

$$\frac{\partial G}{\partial n_0} = G^f(V^0) + kT \ln \left(\frac{n_0}{N_0} \right), \quad (7.68a)$$

$$\frac{\partial G}{\partial n_+} = \frac{\partial G(V^+)}{\partial n_+} + \frac{\partial G(e^-)}{\partial n_+} = G_{V^+}^i + kT \ln \left(\frac{n_+}{N_+} \right) + \mu_{e^-}, \quad (7.686)$$

где $N_0 = NZ_0$ и $N_+ = NZ_+$ — число возможных состояний, определяемое числом подходящих атомных узлов (мест) с учетом возможного внутреннего вырождения Z_0 и Z_+ соответственно. Если записать для разделенной пары V^+ и e^- свободную энтальпию как сумму $G(V^+) + G(e^-)$, тогда $(\mu_{e^-} = \partial G(e^-)/\partial n_+)$ по определению будет электронным химическим потенциалом, т. е. энергией Ферми статистики Ферми-Дирака¹⁾. Для отношения концентраций дефектов $c_0 = n_0/N$ и $c_+ = n_+/N$ из (7.68а, б) найдем

$$\frac{c_0}{c_+} = \frac{Z_+}{Z_0} \exp \left(-\frac{G_{V^+}^i - G_{V^0}^i + E_F}{kT} \right) = \frac{Z_+}{Z_0} \exp \left(\frac{E_t(V^0) - E_F}{kT} \right), \quad (7.69)$$

где энергия ловушки (для данного зарядового состояния) $E_t(V^0) = G_f^{V^0} - G_f^{V^+}$ есть свободная энтальпия ионизации V^0 . Заметим, что c_0 может быть непосредственно получено из (4.9), а E_F определяется из условия зарядовой нейтральности.

Пример экспериментальных данных зарядового перехода $Fe^0 \rightleftharpoons Fe^+ + e^-$ междоузельного железа в кремнии представлен на рис. 7.28 (железо в тетрагональной позиции, рис. 7.28, а, ср. с рис. 3.17). Концентрация Fe^0 прослеживается здесь с помощью EPR сигнала от нейтрального $S=1$ состояния²⁾ с g -фактором, $g = 2,07$ [443].

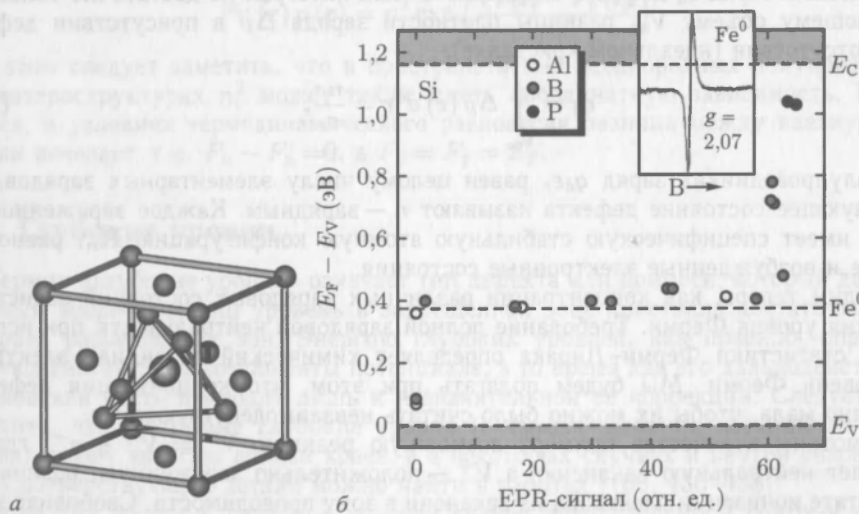


Рис. 7.28. а — кубическая элементарная ячейка кремния с атомом железа в междоузлии, в тетрагональной позиции. б — интенсивность EPR (при $T = 95$ К от междоузельного железа в нейтральном состоянии, Fe^0 с $S = 1$) в зависимости от положения уровня Ферми в кремнии легированном железом. Изменения уровня Ферми отвечают различным концентрациям мелких примесей Al, В и Р. Затененные области — разрешенные зоны (проводимости и валентная). Штриховая линия $E_t = E_V + 0,375$ эВ — энергия ловушки. На врезке — типичный EPR-спектр Fe^0 [445, 446]

¹⁾ Химический потенциал для однокомпонентной системы есть $\mu = \partial G / \partial n = G/n$, но в многокомпонентных системах для какой-либо из компонент $\mu_i = \partial G / \partial n_i \neq G/n_i$.

²⁾ $3d^8$ электронная конфигурация с двумя парамагнитными электронами. При одноосном напряжении вдоль [100] EPR расщепляется в дуплет [443]. Детали можно найти в [444].

В образцах п-типа железо находится в нейтральном состоянии, и здесь наблюдался максимальный сигнал (EPR). Для образцов р-типа с большим легированием уровень Ферми лежит ниже уровня ловушки и все атомы железа находятся в Fe^+ состоянии и не дают EPR сигнала, отвечающего данной величине g -фактора. Из исследований серий Si образцов с различным уровнем легирования, т.е. различным положением уровня Ферми относительно энергии ловушки, последняя была определена как $E_{+V} + 0,375$ эВ (рис. 7.28, б).

7.7.2. Двойные доноры. Примеси, которые имеют два лишних электрона помимо осуществляющих ковалентные связи с атомами матрицы, могут давать так называемый двойной донор. Типичными примерами таких специфических примесей являются атомы халькогенидов (S, Se, Te) в кремнии [447] и германии [448], междоузельные примеси, такие как Mg в Si [449] или атомы V группы на узлах, предназначенных для атомов III-группы в сложных полупроводниках III-V (антиузельные дефекты), такие как P_{Ga} в GaP [450] или As_{Ga} в GaAs [451].

Двойной донор подобен атому He: за счет кулоновского отталкивания между двумя электронами на нейтральном двойном доноре энергия ионизации первого электрона из состояния D_0 меньше, чем для второго из D^+ . Для He отношение аналогичных энергий равно 0,45; для халькогенидов в Si и Ge, в основном, наблюдаются близкие к этой величине соотношения энергий ионизации (табл. 7.8)

Таблица 7.8

Энергии связи (от зоны проводимости) состояний двойных доноров — халькогенидов в Si и Ge. Все энергии в МэВ, данные из [447, 448]

Матрица	Состояние	S	Se	Te
Si	D^+	318	307	199
	D^+	612	589	411
Ge	D^+	280	268	93
	D^+	590	512	330

Фактор вырождения состояний двукратных доноров обсуждается в [392]. Для первой ионизации $D^0 \rightarrow D^+$, $g_D = g_2/g_1 = 1/2$, а для второй $D^+ \rightarrow D^{++}$ $g_D = g_1/g_0 = 2/1 = 2$.

7.7.3. Двойные акцепторы. Аналогично двойным донорам существуют и двойные акцепторы, способные поставлять в валентную зону две дырки. Типичным примером двойного акцептора является Zn в кремнии [452], демонстрирующий «нормальный» акцепторный уровень (Zn^0/Zn^-) с энергией $E_V + 0,35$ эВ. В умеренно легированном п-примесью кремнии наблюдается и второй уровень ($\text{Zn}^-/\text{Zn}^{2-}$) при $E_C - 0,55$ эВ, когда п-примесь частично компенсирует Zn, поставляя атомам Zn только по одному (а не по два) электрона ($2N_{\text{Zn}} > N_D > N_{\text{Zn}}$).

Аналогичная ситуация складывается и для Zn в германии, где энергии соответствующих уровней равны $E_V + 0,03$ эВ и $E_V + 0,09$ эВ [453]. На графиках рис. 7.29 сравниваются температурные зависимости проводимости трех образцов Ge:Zn. Образец с высокой концентрацией Sb (донора, $N_D \approx 3,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} > 2N_{\text{Zn}}$; $N_{\text{Zn}} \approx 1,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) демонстрирует электронный тип проводимости (верхняя кривая). Ее наклон близок к энергии ионизации донора в Ge:Sb (табл. 7.2).

При меньшей компенсации донорами ($N_{\text{Zn}} > N_{\text{Sb}}$, средняя кривая) сначала активируется мелкий акцепторный уровень с $E_a \approx 0,03$ эВ, а затем и глубокий ($E_a = 0,09$ эВ). Эта кривая отвечает проводимости р-типа с концентрацией дырок

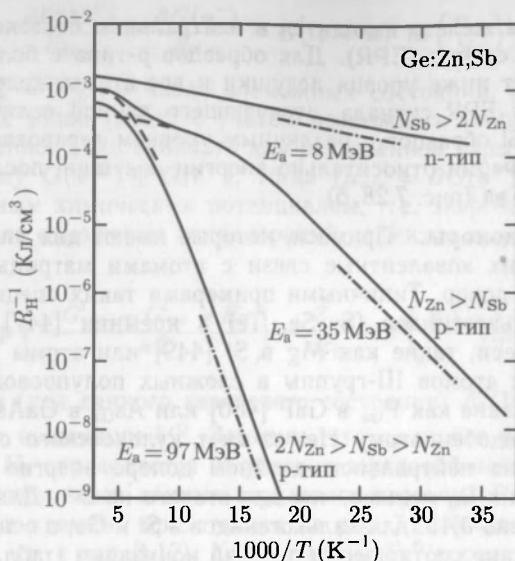


Рис. 7.29. Обратный (абсолютный) коэффициент Холла (см. раздел 8.4) R_H^{-1} , т. е. концентрация, для трех образцов Ge:Zn с различной степенью компенсации донорами (Sb), штрихпунктирные линии показывают типичные наклоны. Штриховые линии условно показывают переходы $Zn^0 \rightarrow Zn^-$ и $Zn^- \rightarrow Zn^{--}$ [453]

$p \approx 2N_A - N_D > N_{Zn}$ (отрицательный коэффициент Холла). Два конкурирующих ионизационных процесса показаны на рис. 7.29 штриховыми линиями. Если концентрация Sb больше, чем N_{Zn} , но меньше $2N_{Zn}$, мелкий акцепторный уровень полностью заполнен электронами и ионизация дырок в валентную зону происходит только с частично заполненного глубокого уровня (нижняя кривая). В этом случае проводимость образца остается также р-типа, но с концентрацией насыщения $p \approx 2N_A - N_D < N_{Zn}$. Факторы вырождения уровней Zn в Si и Ge рассматриваются в [402].

7.7.4. Эффект Яна–Теллера. Решеточная релаксация может понижать симметрию дефектов. Многие типы дефектов, такие как вакансии, примеси в тетраэдральных междоузлиях, изначально занимают тетраэдрические узлы в структуре цинковой обманки. Однако релаксация решетки может уменьшать симметрию дефекта, например, от тетраэдрической к тетрагональной или тригональной и, следовательно, приводить к расщеплению первоначально вырожденных уровней. Такие расщепления называют статическим эффектом Яна–Теллера [435, 454]. В духе теории возмущений можно считать соответствующее изменение энергии пропорциональным атомному смещению Q , т. е. $E = -IQ$ ($I > 0$), а с учетом изменений упругой энергии

$$E = -IQ + \frac{1}{2} CQ^2, \quad (7.70)$$

где C — силовая константа. Для стабильной конфигурации Q_{\min} с минимальной энергией E_{\min} как обычно

$$Q_{\min} = \frac{I}{C}, \quad (7.71a)$$

$$E_{\min} = -\frac{I^2}{2C}. \quad (7.71b)$$

Возможно существование и нескольких эквивалентных реализаций решеточной релаксации, например, 3-х кратный минимум в остаточной C_{3v} -симметрии с энергетическим барьером конечной высоты между ними. Следовательно, при достаточной температуре дефект может «переключаться» между различными конфигурациями и, в конце концов, стать изотропным (динамический эффект Яна–Теллера). При этом результаты экспериментальных измерений становятся зависимыми от соотношения характерного времени наблюдения и временной константы процесса переориентации дефекта.

7.7.5. U -отрицательные центры. Рассмотрим принцип образования так называемых U -отрицательных центров [455] для Si-вакансии [456] (рис. 4.2). Впервые эти центры были предложены Андерсеном для объяснения физических свойств аморфных халькогенидных стекол [457]. Достаточно много полупроводников демонстрируют U -отрицательное поведение, например, междоузельный бор в Si [456, 458].

Кулоновская энергия и эффект Яна–Теллера конкурируют в части определения заселенности энергетического уровня для различных зарядовых состояний дефекта. Терминологически U связывают с дополнительной энергией при зарядке дефекта добавочным (лишним) электроном. Кулоновское отталкивание электронов приводит к уменьшению энергии, т.е. положительному U , величина которого, согласно расчетам, составляет 0,25 эВ для Si вакансии [459] в любом зарядовом состоянии. Заполненный уровень (см. раздел 4.2.2) $E_0(1,2)$ (индекс 0 указывает на учет влияния только многоэлектронного кулоновского взаимодействия), который разделяет состояния V^{++} и V^+ (рис. 7.30) и лежит на 0,32 эВ выше края валентной зоны. Следовательно, заполненный уровень $E_0(0,1)$ будет лежать на 0,57 эВ выше, чем E_V .

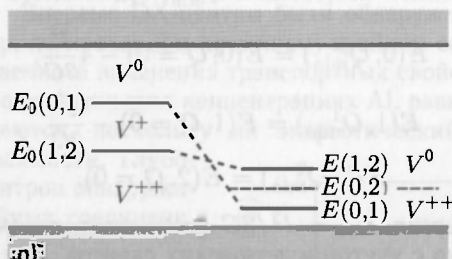


Рис. 7.30. Заряженные состояния вакансии в кремнии. Слева: схема уровней без учета решеточной релаксации; справа: схема уровней с учетом эффекта Яна–Теллера. При положении уровня Ферми ниже (выше) $E(0,2)$ зарядовое состояние V^{++} (V^0) доминирует

С другой стороны, эффект Яна–Теллера может привести к расщеплению 4-кратно вырожденных состояний вакансии. Особенности экспериментального изучения такого расщепления на основе сверхтонкого взаимодействия можно найти в [460].

Схематическая диаграмма ян-теллеровского расщепления уровней показана на рис. 7.31. Состояние V^{++} (A_1 всегда заполнено двумя электронами) находится в резонансе с валентной зоной. Состояние 1_2 лежит в запрещенной зоне. При учете эффекта Яна–Теллера (только на T_2 состояние) энергии различных зарядовых состояний зависят от конфигурационной координаты (главным образом от тетрагональной дисторсии в случае Si-вакансии).

$$E_{V^0} = E(0, Q) = E(0, Q=0) - 2IQ + \frac{1}{2}CQ^2, \quad (7.72a)$$

$$E_{V^+} = E(1, Q) = E(1, Q=0) - IQ + \frac{1}{2}CQ^2, \quad (7.72b)$$

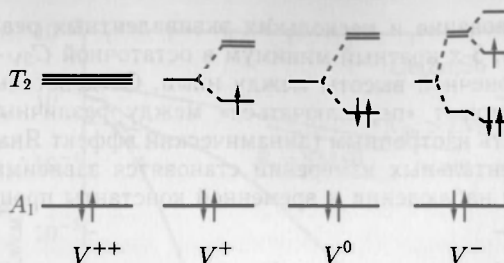


Рис. 7.31. Расщепление Яна-Теллера для различных зарядовых состояний вакансии. A_1 и T_2 относятся к нередуцируемому представлению точечной T_d группы симметрии. A_1 не вырождено и, следовательно, не показывает эффекта Яна-Теллера, свойственного трехкратно вырожденному T_2 . Стрелки указывают положение электронов на уровнях и направления их спина

$$E_{V^{++}} = E(2, Q) = E(2, Q=0) + \frac{1}{2} C Q^2. \quad (7.72в)$$

Для $n = 2$ состояние T_2 с энергией в запрещенной зоне не заполнено, следовательно, отсутствует вырождение и возникновение сдвига Яна-Теллера. При $n = 1$ имеется линейный ян-теллеровский сдвиг. Двухэлектронное заполнение (V^0) обуславливает примерно удвоение величины ян-теллеровского расщепления состояний с $n = 0$. Предполагая упругую силовую постоянную независимой от зарядового состояния, для соответствующих минимальных энергий, отвечающих минимальным значениям конфигурационной координаты Q_{\min}^n , будем иметь

$$E(0, Q_{\min}^0) = E(0, Q=0) - 4 \frac{I^2}{2C}, \quad (7.73a)$$

$$E(1, Q_{\min}^1) = E(1, Q=0) - \frac{I^2}{2C}, \quad (7.73б)$$

$$E(2, Q_{\min}^2) = E(2, Q=0). \quad (7.73в)$$

Ян-теллеровская энергия $E_{JT} = I^2/2C$ уменьшает положение занятого уровня E_0 , рассчитанного только с учетом кулоновских сдвигов. При учете ян-теллеровских поправок для положения уровней заполнения следует записать

$$E(1, 2) = E_0(1, 2) - E_{JT}, \quad (7.74a)$$

$$E(0, 1) = E_0(0, 1) - 3E_{JT}. \quad (7.74б)$$

Для вакансий в кремнии ян-теллеровская энергия E_{JT} примерно равна 0,19 эВ, что снижает уровень $E(1, 2)$ от 0,32 до 0,13 эВ. При этом $E(0, 1)$ уменьшается с 0,57 до 0,05 эВ [456, 461] (рис. 7.30). $E(0, 2)$ располагается примерно посередине между $E(1, 2)$ и $E(0, 1)$, по данным экспериментов, он лежит между 0,16 (Si:In) и 0,065 эВ (Si:Ga).

Отношение концентрации трех различных зарядовых состояний в пренебрежении вырождением и энтропией можно определить с помощью (7.69)

$$\frac{c(V^{++})}{c(V^+)} = \exp\left(\frac{E(1, 2) - E_F}{kT}\right), \quad (7.75a)$$

$$\frac{c(V^+)}{c(V^0)} = \exp\left(\frac{E(0, 1) - E_F}{kT}\right). \quad (7.75б)$$

Следовательно, V^{++} доминирует, если $E_F < E(0, 1)$, а V^0 доминирует, когда $E_F > E(1, 2)$.

В промежуточной ситуации, когда $E(0, 1) < E_F < E(1, 2)$, из (7.75а, б) следует, что над V^+ доминирует как V^{++} , так и V^0 . А их отношение

$$\frac{c(V^{++})}{c(V^+)} = \exp\left(\frac{E(1, 2) - E(0, 1) + 2E_F}{kT}\right) = \left[\exp\left(\frac{E(0, 2) - E_F}{kT}\right)\right]^2 \quad (7.76)$$

позволяет определить абсолютную доминанту. Уровень заполнения $E(0, 2)$ при этом дается выражением

$$E(0, 2) = \frac{1}{2} [E(0, 1) + E(1, 2)], \quad (7.77)$$

и, как показано на рис. 7.30, V^{++} доминирует при $E_F < E(0, 1)$, а V^0 доминирует при $E_F > E(0, 2)$. В итоге, можно сказать, что V^+ не является доминирующим зарядовым состоянием кремниевой вакансии при любом положении уровня Ферми. Заметим в заключение, что для p -легированного кремния могут заполняться также V^- и V^{--} -состояния. Заполнение состояния V^0 избыточными электронами приводит к ян-теллеровскому расщеплению другого типа (имеющего тригональную симметрию).

Итак, эффект Яна-Теллера может приводить к появлению дополнительной, электронно обусловленной, эффективной отрицательной энергии. В этих ситуациях соответствующие центры называют U -отрицательными. Заметим в заключение, что в Ge отрицательные U -центры не возникают из-за слишком малой ян-теллеровской дисперсии и относительно малого взаимодействия электронов с решеткой [462].

7.7.6. DX-центры. Впервые DX-центры были обнаружены и исследованы в p -легированном (например, легированном кремнием) тройном соединении $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, для объяснения существенного изменения транспортных свойств этого материала при $x > 0,22$. Оказалось, что при меньших концентрациях Al, равно как и в чистом GaAs, DX-центры не проявляются, поскольку их энергетический уровень оказывается лежащим в зоне проводимости. Глубокие уровни типа DX-центров обнаруживаются и в других тройных соединениях, например, GaAsP:S.

Экспериментально установлено, что процессы захвата электронов на DX-центры имеют термоактивационный характер. Высота соответствующего энергетического барьера E_c зависит от молярного отношения AlAs компонента (рис. 7.32). Усредненная высота барьера для электронного захвата имеет минимум 0,21 эВ при $x \approx 0,35$ вблизи точки пересечения прямой и непрямоугольных запрещенных зон (см. рис. 6.13). При меньших концентрациях Al барьер увеличивается до 0,4 эВ при $x = 0,27$. При $x > 0,35$ высота барьера также увеличивается до 0,3 эВ при $x \approx 0,7$ [463].

Было обнаружено, что термоактивационный барьер для эмиссии электронов из DX-центров не зависит от относительного содержания Al и составляет примерно 0,43 эВ [463].

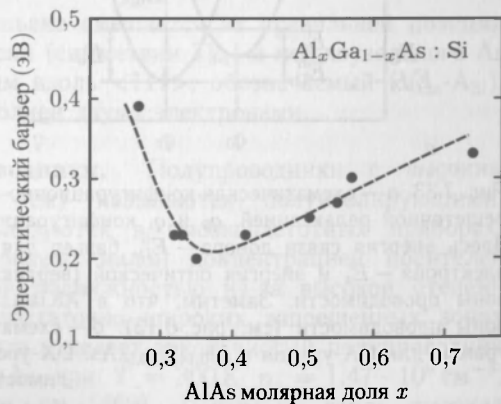


Рис. 7.32. Энергетический барьер для электронного захвата E_c для Si-DX-центра в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ для различных составов x [463]

Кроме того, носители могут освобождаться из DX-центров при поглощении оптического излучения с энергией квантов, превышающей 1,2 эВ. При низких температурах процесс перезавхвата оптически возбужденных с DX-центров электронов столь медленный ($\sigma < 10^{-30} \text{ см}^2$), что носители долгое время остаются в зоне проводимости, обуславливая заметную долговременную фотопроводимость (PPC), которая уменьшается с ростом температуры образца. Концентрация DX-центров примерно равна концентрации легирующей примеси.

Более подробно свойства DX-центров обсуждаются в [464, 465]. До сих пор отсутствует общепринятая микроскопическая модель DX-центров. Ланг [466] предполагал, что DX-центр включает в себя донор и неизвестный дефект (вероятно, вакансию). По-видимому, при этом учитывалась значительная решеточная релаксация в модели конфигурационных координат рис. 7.33, где обозначены: энергия связи электрона на доноре относительно минимума зоны проводимости E_D^b , барьеры для электронного захвата E_c и эмиссии E_e , а также энергия оптической ионизации E_o . Донорная энергия связи E_D^b экспериментально определяется по результатам холловских измерений (см. раздел 8.4) при температурах, достаточных для преодоления обоих энергетических барьеров как для захвата E_c , так и для эмиссии E_e . Высота эмиссионного барьера определяется методом временной спектроскопии глубоких уровней (DLTS), а высота барьера для захвата носителей проявляется в экспериментах по остаточной фотопроводимости (PPC). Заметим, что DX-центры связаны с L-зоной проводимости, но при малых содержаниях Al вырождаются за счет взаимодействия с состояниями зоны проводимости, близкими к Γ -минимуму (см. рис. 7.33, б).

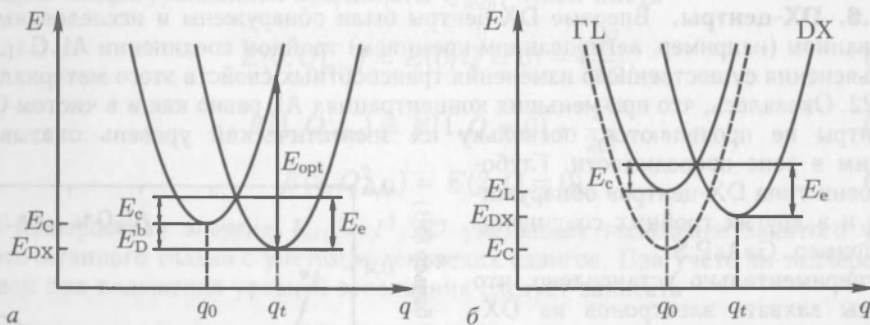


Рис. 7.33. а — схематическая конфигурационно-координатная диаграмма DX-уровня с большой решеточной релаксацией. q_0 и q_t конфигурации отвечают пустому и заполненному дефекту. Здесь энергия связи донора — E_D^b , барьер для захвата электрона — E_c , барьер для эмиссии электрона — E_e и энергия оптической (вертикальной) ионизации — E_o . E_c обозначает край зоны проводимости. Заметим, что в AlGaAs DX-уровень ассоциирован с L-минимумами зоны проводимости (см. рис. 6.13). б — схематическая конфигурационно-координатная диаграмма для DX-уровня в $\text{Al}_{0,14}\text{Ga}_{0,86}\text{As}$. DX-уровень возникает из-за вырождения зоны проводимости (Γ)

Теоретическое осмысление всей совокупности экспериментальных данных приводит к вакансионно-междоузельной модели Si-DX-центров [467], утверждающей, что донор Si смещается из своего галлиевого узла в направлении $\langle 111 \rangle$ примерно на 0,117 нм. Геометрически такое нарушение можно рассматривать и как комплекс галлиевой вакансии с междоузельным Si. При этом заряженное (заполненное) состояние DX-центра рассматривается как двухэлектронное U -отрицательное состояние.

7.7.7. EL-2 дефекты. EL-2 дефекты являются глубокими донорами в GaAs. Они не связаны с примесями и проявляются и в собственном материале, особенно хорошо в пленках, выращенных в условиях As-обогащения. Их физические свойства подобны свойствам DX-центров. Подавление поглощения света за счет EL-2, т.е. оптическое удаление электронов из дефектов при низких температурах, показано на рис. 7.34. Микроскопическая модель [468] рассматривает EL-2 центры как антиузельный мышьяковый дефект, т.е. как атом As находится на месте галлия,

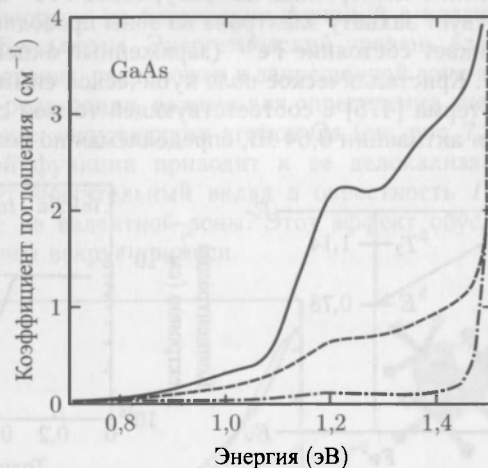


Рис. 7.34. Длинноволновый край спектра поглощения GaAs при низкой ($T = 10\text{ K}$) температуре, когда образец охлаждался в темноте (сплошная линия). Штриховая и штрихпунктирная линии отвечают предварительному освещению образца в течение 1(10) минут белым светом, что приводило к гашению поглощения с EL2-уровня [471]

As_{Ga}. В заряженном состоянии атом мышьяка смещается из правильной позиции в решетке, образуя комплекс из Ga вакансии (симметрии T_{2d}) и междоузельного As (симметрии C_{3v}) со смещением на 0,14 нм вдоль $\langle 111 \rangle$, обозначаемый ($V_{\text{Ga}}\text{-As}_i$). В заряженном состоянии EL-2 дефект заполнен двумя электронами.

7.7.8. Полуизолирующие полупроводники. Полупроводники с высоким удельным сопротивлением ($10^7\text{--}10^9\text{ Ом}\cdot\text{см}$) называются полуизолирующими. Полуизолирующие полупроводники используются в высокочастотных приборах. Высокое удельное сопротивление обусловлено малой концентрацией носителей при разумных температурах, а не малой подвижностью из-за высокой степени кристаллического несовершенства. При достаточно широких запрещенных зонах собственная концентрация весьма мала, что и делает такой чистый полупроводник полуизолирующим. Так, например, в GaAs при $T = 300\text{ K}$ $n_i = 1,47 \cdot 10^6\text{ см}^{-3}$, а удельное сопротивление — $5,05 \cdot 10^8\text{ Ом}\cdot\text{см}$ [469]. Поскольку столь высокая очистка полупроводника от мелких примесей практически не возможна, для получения полуизолирующих полупроводников применяют способ компенсации глубокими примесями. Так, например, глубокий акцептор компенсирует все электроны с мелких доноров, коль скоро $N_A > N_D$. При этом уровень Ферми ложится на уровень глубокого акцептора $E_a^D \gg kT$, и концентрация свободных дырок остается достаточно малой при разумных температурах. Примерами компенсирующей п-проводимости глубокой примеси являются Si:Au [470]; GaAs:Cr [472]; InP:Fe [473].

Очевидно, что для компенсации мелких акцепторов необходимы глубокие доноры, например, InP:Cr [474].

На рис. 7.35, *a* показаны положения энергетических уровней Fe в InP [475,476]. Данные об уровнях других переходных металлов в III-V-полупроводниках можно найти в [477]. Как известно, электронная конфигурация нейтрального атома Fe есть $3d^6 4s^2$ (табл. 15.2). В кристалле InP атомы Fe располагаются в индиевых узлах, следовательно, при этом возникает Fe^{3+} состояние, действующее как нейтральный акцептор (A^0). Соответственно электронной конфигурацией Fe^{3+} является $3d^5$. Стрелка на рис. 7.35, *a* соответствует захвату электрона из зоны проводимости либо с мелкого донора. При этом возникает состояние Fe^{2+} (заряженный акцептор A^-) с электронной конфигурацией $3d^6$. Кристаллическое поле кубической симметрии T_d расщепляет 5D состояние¹⁾ на два терма [475] с соответствующей тонкой структурой [476]. Довольно большая энергия активации 0,64 эВ, определяемая по результатам холловских

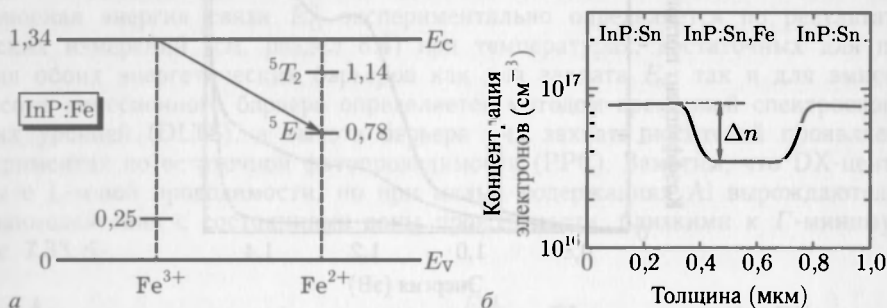


Рис. 7.35. *a* — схематичная зонная диаграмма InP с примесью Fe в 3+ и 2+ зарядовых состояниях при низкой температуре. Все энергии в эВ. Стрелкой отмечен захват электрона (из зоны проводимости или с мелкого донора) на глубокий акцептор. Сравните этот рисунок с рис. 9.34 и рис. 10.24. *б* — концентрационный профиль структуры InP:Sn/InP:Fe,Sn/InP:Sn. Падение концентрации $\Delta n \approx 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в центральной части обусловлено компенсацией Sn мелких доноров глубоким Fe акцептором, что подтверждается независимым результатом SIMS измерения концентрации железа $[Fe] = 4,9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [481]

измерений в полуизолирующем InP:Fe [473], отвечает энергетическому зазору между уровнем 5E и дном зоны проводимости.

Максимальная электронная концентрация, которую можно компенсировать указанным образом, ограничена предельной растворимостью Fe в InP $\approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [479]. При более высоких концентрациях железа наблюдается образование Fe или FeP преципитатов и существенная деградация кристаллической структуры материала. Ясно, что при этом только часть внедренного железа может оказаться электроактивной и участвовать в компенсации мелких доноров. В работе [480] установлено, что максимальная концентрация электроактивных примесей в этом материале составляет $(5-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Обсуждаемая специфика явления компенсации может быть непосредственно визуализирована измерениями электронной плотности в процессе послойного травления структуры p-si-n (рис. 7.35, *б*). Недостаточная термостабильность железа, т. е. его высокий коэффициент диффузии, стимулирует поиски других, более стабильных, глубоких примесей для компенсации в InP, например, Ru (InP:Ru) [482].

¹⁾ Здесь применяется символика ^{2S+1}J , где S — полный спин, а J — полный угловой момент.

7.7.9. Изоэлектронные примеси. Изоэлектронной примесью называют глубокие ловушки с короткодействующим потенциалом, формирующие связанные состояния как для электронов, так и для дырок. Захватив один электрон (или дырку), ловушка заряжается и затем легко захватывает носитель противоположного знака, формируя так называемый связанный экситон (раздел 10.3.2). Теория изоэлектронных примесей описана в [483]. Детальному теоретическому рассмотрению электронной структуры N в GaAs или GaP посвящена [369].

В GaP:N электрон пространственно локализован на атоме азота. Его волновая функция состоит в основном из блоховских функций с квазиимпульсами в окрестности X-точки зоны Бриллюэна. Энергетический уровень электрона, связанного на азоте в GaP (A_1 -симметрия), расположен в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости. Решеточная релаксация, важная для определения энергии уровня, приводит к внутренней релаксации окружающих атомов Ga (см. рис. 7.37). Пространственная локализация волновой функции приводит к ее делокализации в k -пространстве (рис. 7.36, а), что дает значительный вклад в окрестность Γ -точки, облегчая безфононное поглощение из валентной зоны. Этот эффект обусловлен исключительно решеточной релаксацией вокруг примеси.

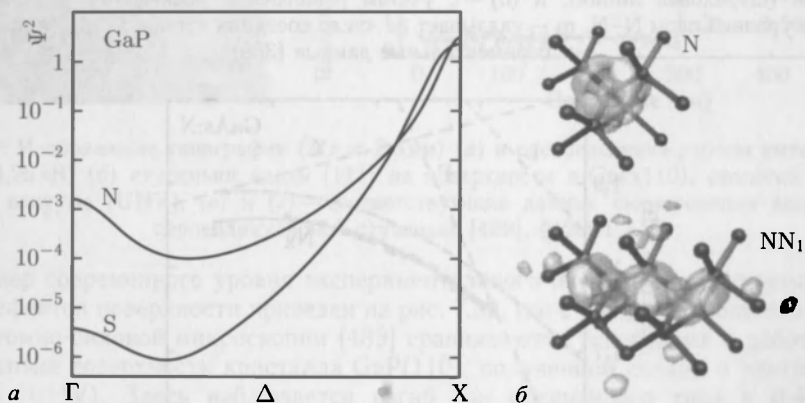


Рис. 7.36. а — модельный расчет плотности вероятности волновой функции электрона с энергией 10 МэВ (связанного на изоэлектронной ловушке (N) и на 100 МэВ глубоком доноре Si в GaP) от волнового вектора [484]. б — волновые функции (изоповерхности, отвечающие 20 % от максимума) изолированного азота (N) и соседствующей пары N-N (NN_1) в GaP [369]

Без релаксации Γ -компонента равна нулю. С учетом релаксации — около 1% [369]. Γ -компонента волновой функции электрона, локализованного на изоэлектронной примеси, больше, чем при локализации на мелком доноре, таком как, например, сера [484]. При этом осуществляется большая сила осциллятора для соответствующих оптических переходов (разделы 9.5.10 и 10.3.2).

Волновые функции на изолированном одиночном атоме азота N и соседствующей паре N-N (NN_1) в GaP показаны на рис. 7.36, б. Изолированная примесь азота формирует в (ненапряженном) GaAs состояние в зоне проводимости (рис. 7.37). Причиной этого является то, что дно зоны проводимости в GaAs дальше от уровня вакуума, чем в GaP (см. рис. 11.14). Только NN_1 и NN_4 парные уровни теоретически ожидаемы в запрещенной зоне GaAs. Здесь нижний индекс означает число соседствующих атомов. NN_1 наблюдался экспериментально [485, 486]. Энергетический уровень изолированного N вдвигается в запрещенную зону при гидростатическом

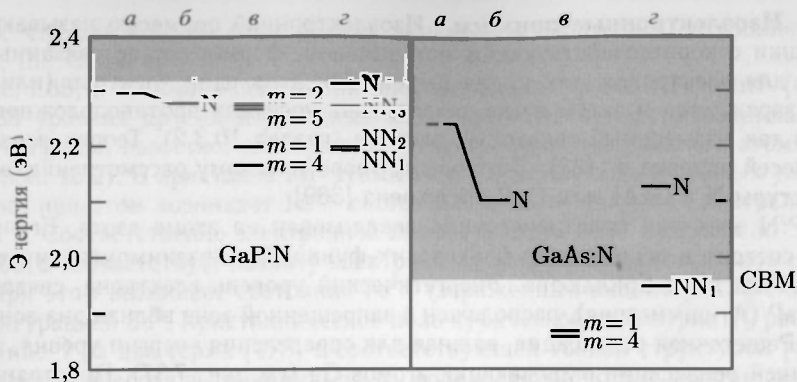


Рис. 7.37. Энергетические уровни азотных примесных состояний в GaP (левый рисунок) и GaAs (правый рисунок). Энергетическая шкала относительно потолка валентной зоны в объеме кристалла или дна зоны проводимости (CBM). Зона проводимости показана серым. В обоих материалах (а) означает уровень изолированного N, рассчитанный без учета релаксации (штриховая линия), и (б) — с учетом решеточной релаксации. (в) показывает положение уровней пары N-N, m — указывает на число соседних атомов азота. (г) показывает экспериментальные данные [369]

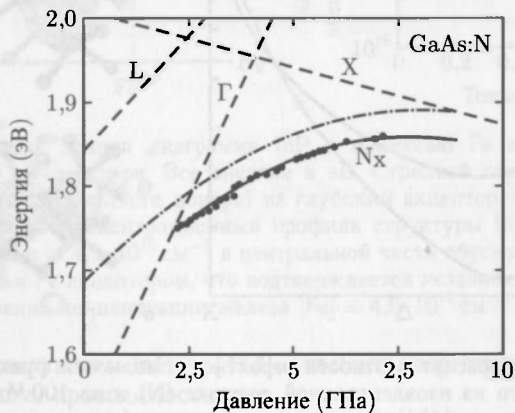


Рис. 7.38. Зависимость от давления энергии связанного экситона на изолированном атоме азота в GaAs (черные точки), отсчитанной от потолка валентной зоны. Штриховые линии — зависимости ширины запрещенной зоны от давления (см. рис. 6.37). Сплошная (штрихпунктирная линия) — теоретическая модель для связанного на азоте экситонного (электронного) уровня [487]

давлении [486, 487] (рис. 7.38). Дополнительное заглубление уровня в запрещенную зону происходит в кластерах, содержащих более двух атомов азота.

7.7.10. Поверхностные состояния. Исследование полупроводниковых поверхностей в настоящее время представляет собой широкое поле для применения продвинутых методов сканирующей туннельной микроскопии, обеспечивающих визуализацию в реальном пространстве различных электронных явлений с атомным разрешением как в плоскости границы раздела, так и по глубине. С общезначимой точки зрения поверхность кристалла представляет собой обрыв периодического потенциала, т.е. является своеобразным дефектом объемного кристалла. Незаполненные

связи атомов на поверхности частично перестраиваются, обуславливая электронную реконструкцию поверхности. Оставшаяся же часть незаполненных связей остается свободной (болтающейся). Все это формирует специфические поверхностные электронные состояния. Часть из них энергетически может лежать в запрещенной зоне и захватывать носители, обуславливая дополнительную рекомбинацию и образование приповерхностных обедненных слоев. В этой книге мы не будем особенно углубляться в детали физики полупроводниковых поверхностей, посоветовав читателям для более подробного изучения работу [488].

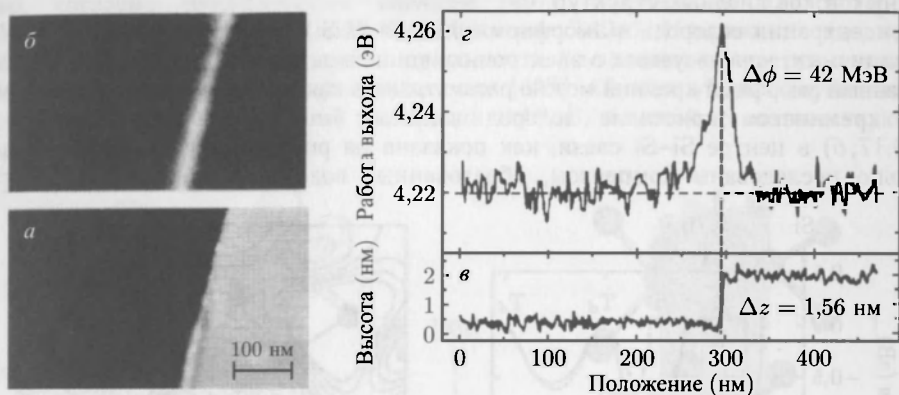


Рис. 7.39. Изображение топографии ($\Delta z = 2,8$ нм) (а) и распределение работы выхода ($\Delta\phi = 4,21$ – $4,26$ эВ) (б) ступеньки вдоль [111] на поверхности п-GaP(110), сколотой в ультра-высоком вакууме (UHV). (а) и (з) — соответствующие данные сканирования вдоль линии, перпендикулярной ступеньке [489], ©2004 APS

Пример современного уровня экспериментального изучения электронных состояний и дефектов поверхности приведен на рис. 7.39, где с помощью зондовой сканирующей атомно-силовой микроскопии [489] сравниваются топография и работа выхода на ступеньке поверхности кристалла GaP(110), полученной сколом в ультравысоком вакууме (UHV). Здесь наблюдается изгиб зон обедненного типа в 0,4 эВ. Пик работы выхода на краю ступеньки указывает на присутствие элементарных ловушек в запрещенной зоне и соответствующий дополнительный изгиб зоны проводимости у этой границы (раздел 20.2.1). Численное моделирование дает для интегральной плотности ловушек поверхностную плотность $\sim 6 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$ и линейную плотность (по краю ступеньки) $1,2 \cdot 10^6$ см $^{-1}$.

7.8. Водород в полупроводниках

Существенная роль атомов водорода в полупроводниках впервые была отмечена при изучении свойств ZnO [491]. В настоящее время считается, что водород играет важную роль в пассивации дефектов в полупроводниковых кристаллах¹⁾. В силу своей «малости» водород легко проникает в глубь кристалла и «подсоединяется» к «болтающимся» оборванным связям дефектов, формируя полноценные замкнутые ковалентные связи. Таким образом, пассивируются поверхности, границы зерен, дислокации, примеси с глубокими уровнями, мелкие доноры и акцепторы. Хороший и детальный обзор вопросов физики и технологического использования

¹⁾ Но не в ZnO, где водород является мелким донором.

водорода в полупроводниках можно найти в работах [492, 493]. Как правило, водород поступает в полупроводник в одноатомном состоянии в процессе плазменных и ионно-имплантационных технологических операций.

Важно заметить относительно кремния, что в нем связь Si-H более сильная, чем между собственными атомами Si-Si. Поэтому кремниевые поверхности, как правило, чаще демонстрируют Si-H завершение, чем образование регулярных Si-Si димеров [494]. За счет более сильной Si-H связи гидрогенизация приповерхностных слоев увеличивает ширину запрещенной зоны [495], что способствует уменьшению обратных токов диодных структур.

Концентрация водорода в аморфном кремнии (a-Si) может достигать 50 % [496]. При типичных, используемых в электронике концентрациях в 10–30 ат. %, гидрогенизированный аморфный кремний можно рассматривать как сплав кремния с водородом.

В кремниевом кристалле водород занимает междоузельную позицию (см. рис. 3.17, б) в центре Si-Si связи, как показано на рис. 7.40, а. В настоящее время детально исследованы комплексы, образованные водородом с мелкими донорами

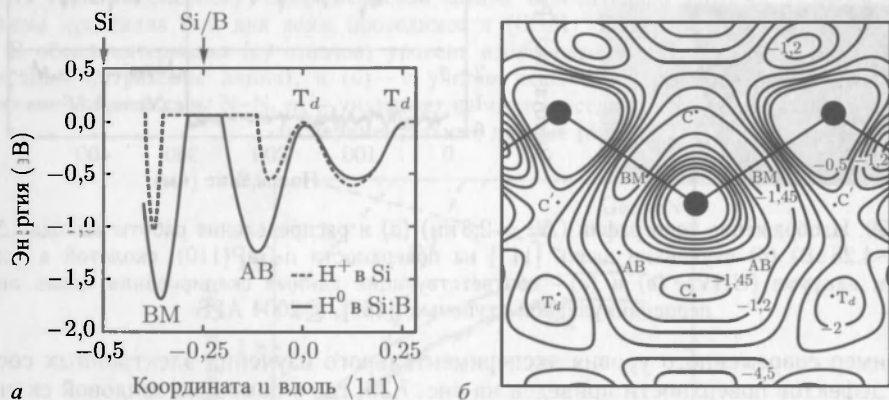


Рис. 7.40. а — зависимость энергии атома водорода от его положения u на диагонали $[111]$ в чистом кремнии (Si атом при $u_{Si} = -0.25$) для H^+ и H^0 (u измерено в единицах $\sqrt{3}a_0$). Для любого положения атома водорода координаты других атомов использовались в расчетах с учетом релаксации. Данные из [521]. б — адиабатическая потенциальная энергия в плоскости (110) для водорода в Si:B. «BM» означает связь в минимальном узле (высокая плотность валентных электронов), C и C' в чистом кремнии эквивалентны [497], с разрешения ©1989 APS

и акцепторами. Общепринятым является утверждение, что у акцептора (например, бора) в кремнии водород локализован вблизи центра связи пары Si-B, как это схематически показано на рис. 7.41, а. Атом бора формирует три ковалентные

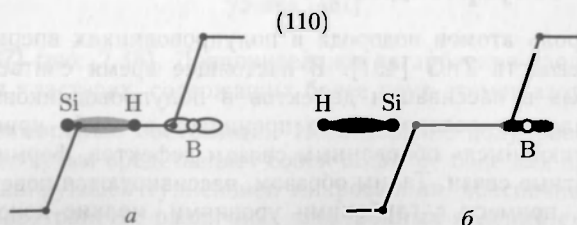


Рис. 7.41. Схематичная модель для водорода в кремнии, образующего комплекс с мелким акцептором (бор, незаполненная орбиталь) (а) и с мелким донором (фосфор, двукратно заполненная орбиталь) (б)

связи с тремя атомами кремния, окружающего тетраэдр, в то время как связь четвертого атома кремния замкнута водородным атомом. Ясно, что рассматриваемый комплекс теперь уже не может действовать как акцептор. На рис. 7.40, б приведена картина изоэнергетических линий адиабатического потенциала для водорода в плоскости (110) в окрестности атома бора в кремнии Si:B. Водород может занимать четыре эквивалентных минимума (ВМ) вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ исходного B-Si₄ тетраэдра, что уменьшает симметрию колебаний Н-В связи [498]. Энергетический барьер для водородного атома между этими эквивалентными минимумами составляет 0,2 эВ, согласно теоретическим оценкам [497], полученным для водородных движений вдоль направлений ВМ-С-ВМ на рис. 7.40, б. Напряжения вдоль [100] и [112] уменьшают симметрию и приводят к расщеплению частот локальных колебаний, сохраняющих осевую симметрию [499]. Однако эта преимущественная ориентация исчезает с энергией активации 0,19 эВ, близкой к соответствующему теоретическому значению.

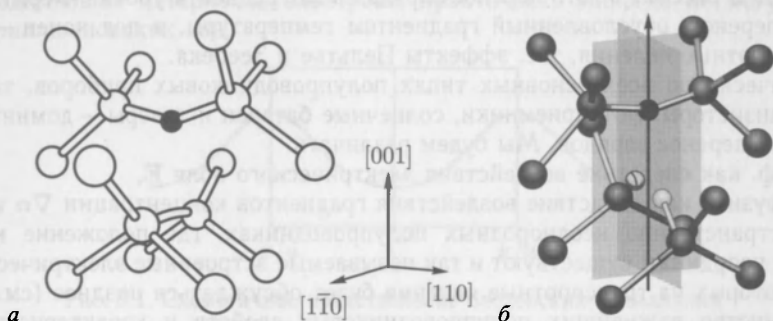


Рис. 7.42. а — структура V-O комплекса (А-центров) в кремнии. Черная сфера соответствует атому кислорода [501], с разрешения ©2004 APS. б — рассчитанная структура V-O-H₂ центра в кремнии. Здесь атом кислорода (черный) лежит на оси C₂, а два белых шарика соответствуют водородным атомам [500], ©2000 APS

Экспериментально установлено, что водород аналогичным образом пассивирует и мелкие доноры, как это условно показано на рис. 7.41, б. Атом водорода занимает место на Si-AB (антисвязывающей) позиции, формируя двухэлектронную связь с атомом кремния. При этом донор, т.е. фосфор, остается с двукратно заполненной р-орбиталью (одиночная пара), чей энергетический уровень оказывается в валентной зоне, т.е. дает вклад в проводимость. Молекулярный водород может пассивировать так называемые А-центры в кремнии, представляющие собой комплекс кислород-вакансия [500]. Атомная конфигурация комплекса V-O-H₂ показана на рис. 7.42. Глубокий двойной донор серы (S) в Si с уровнем 0,3 эВ ниже края зоны проводимости также может быть пассивирован двумя водородными атомами [502].

8 ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА

8.1. Введение

Под воздействием соответствующих (обобщенных) сил в полупроводниках происходит перенос как электрического заряда, так и тепловой энергии носителей. Несмотря на очевидную связь обоих транспортных процессов друг с другом, мы сначала будем рассматривать перенос заряда из-за градиента уровня Ферми, затем — тепловой перенос, обусловленный градиентом температуры, и под конец — совместные транспортные явления, т. е. эффекты Пельтье и Зеебека.

Практически во всех основных типах полупроводниковых приборов, таких как: диоды, транзисторы, фотоприемники, солнечные батареи и лазеры — доминирующую роль играет перенос зарядов. Мы будем различать:

- дрейф, как следствие воздействия электрического поля \mathbf{E} ,
- диффузию, как следствие воздействия градиентов концентрации ∇n или ∇p .

В пространственно неоднородных полупроводниках, где положение краев зон зависит от координат, существуют и так называемые встроенные электрические поля, влияние которых на транспортные явления будет обсуждаться позднее (см. гл. 11).

Большинство важнейших полупроводниковых свойств и характеристик, таких как ширина запрещенной зоны, концентрация носителей заряда и т. п., зависят от температуры. Соответственно от температуры зависят и свойства полупроводниковых приборов. Как правило, при работе приборов в них генерируется тепловая энергия, например, за счет Джоулева разогрева, обусловленного конечностью их омического сопротивления. Эта теплота приводит к повышению температуры прибора, что, соответственно, изменяет приборные характеристики, большей частью в сторону ухудшения. В конечном итоге прибор может быть разрушен, и поэтому часто приходится специально охлаждать приборы, в особенности их активную область. Можно сказать, что обеспечение должных рабочих характеристик прибора, в том числе и длительность его работоспособности (срока службы), в значительной степени определяется проблемами теплоотвода. В особенности это касается мощных приборов с высокой плотностью выделяемой тепловой энергии, значения которой, как, например, с поверхности мощных полупроводниковых лазеров, могут превышать $10 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$.

8.2. Проводимость

Под действием электрического поля электроны ускоряются согласно обобщенному закону Ньютона

$$\mathbf{F} = m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = q\mathbf{E} = -e\mathbf{E}. \quad (8.1)$$

Здесь и в дальнейшем буквой q мы будем обозначать актуальный заряд частицы, обозначая абсолютную величину элементарного заряда электрона буквой $e > 0$.

Согласно (8.1), волновой вектор всех электронов проводимости, в том числе и центр так называемой сферы Ферми, за время δt сдвинется на величину

$$\delta \mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \delta t. \quad (8.2)$$

В отсутствии процессов рассеяния электроны в дальнейшем продолжали бы ускоряться подобно электронам в вакууме. Такой режим называется баллистическим транспортом. В кристалле с периодической зонной структурой с учетом отражения от границ зоны Бриллюэна в отличие от вакуумной ситуации электроны будут совершать замкнутые циклические движения как в k -, так и в r -пространстве (рис. 8.1). Такие движения называются блоховскими осцилляциями. Однако в объемных кристаллах период T блоховских осцилляций такой, что $e\mathcal{E}T/\hbar = 2\pi/a_0$ составляет довольно большую величину $\sim 10^{-10}$ с (при $\mathcal{E} = 10^4$ В/см), которая значительно превышает типичные времена рассеяния $\sim 10^{-14}$ с. Следовательно, в обычных объемных полупроводниковых материалах электроны практически никогда не могут достичь границ бриллюэновских зон.

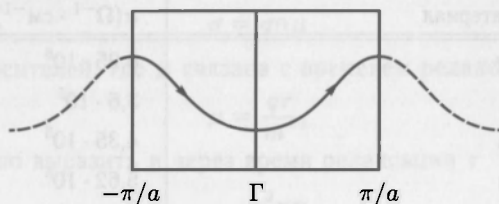


Рис. 8.1. Схематичное представление блоховских осцилляций

Однако в искусственно созданных полупроводниковых периодических структурах (так называемых сверхрешетках с большим пространственным периодом (см. гл. 11)) в достаточно сильных полях и при высоком качестве материала (большие времена рассеяния) такие циклические движения возможны. Заметим, что в отсутствии рассеяния электрон будет совершать периодические осцилляции и в магнитном поле (циклотронное движение).

В реальных полупроводниках при конечных температурах основной вклад в рассеяние электронов вносят примеси, фононы и дефекты кристалла (в том числе и поверхностные). В так называемом приближении времени релаксации предполагается, что вероятность акта рассеяния пропорциональна средней скорости носителей. При этом вводится среднее время рассеяния τ через дополнительный термин $\mathbf{v} = -\mathbf{v}/\tau$. Тогда максимальная скорость, которая достигается в статическом электрическом поле (стационарная скорость), дается выражением

$$\mathbf{v} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m^*}. \quad (8.3)$$

При этом плотность тока линейно зависит от поля, что и дает дифференциальный закон Ома

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v} = \frac{ne^2\mathbf{E}\tau}{m^*} = \sigma\mathbf{E}, \quad (8.4)$$

а для проводимости σ в приближении времени релаксации будем иметь

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m^*}. \quad (8.5)$$

Удельное сопротивление обратно пропорционально проводимости. Металлы имеют очень высокую проводимость. Например, у меди при комнатной температуре

$\sigma = 5,88 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а при 4 °K — на пять порядков (10^5) больше. При этом средняя длина свободного пробега $d = \tau v_F$ оказывается равной 3 мм (что приводит к зависимости от геометрии образцов).

$$d = \frac{\sigma m^* v_F}{ne^2}, \quad (8.6)$$

где v_F — фермиевская скорость ($E_F = m^* v_F^2/2$). Для меди при низкой температуре $d = 3$ мм, когда эта величина чувствительна к геометрии образца. При комнатной температуре для той же меди $d \approx 40$ нм. Однако и эта весьма малая величина оказывается соизмеримой с шириной и толщиной шин разводки в субмикронных интегральных схемах [503] (см. раздел 23.5.5.).

Таблица 8.1

Проводимость при комнатной температуре различных металлов, полупроводников, диэлектриков и жидкостей

Материал	$\sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$
Ag	$6,25 \cdot 10^5$
Al	$3,6 \cdot 10^5$
Au	$4,35 \cdot 10^5$
Cu	$5,62 \cdot 10^5$
Fe	$1,1 \cdot 10^5$
Pt	$1,02 \cdot 10^5$
Ge (чистый) ($N_D \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$)	10^{-2}
Ge ($N_D \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$)	1
Ge ($N_D \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	$2 \cdot 10^1$
Ge ($N_D \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$)	$2 \cdot 10^2$
Si (чистый)	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Si:As ($N_D \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$)	$4 \cdot 10^2$
Si:B ($N_D \sim 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$)	$1,2 \cdot 10^2$
GaAs чистый	$1,4 \cdot 10^{-7}$
ZnO:Al (высоко легированный)	$\approx 1 \cdot 10^4$
пентацен	$10^{-8} - 10^{-4}$
SiO ₂	$\approx 10^{-15}$
Al ₂ O ₃	$\approx 10^{-16}$
H ₂ O (чистая)	$4 \cdot 10^{-8}$
гексан	$\approx 10^{-18}$

В полупроводниках концентрация носителей сильно зависит от температуры, а при нулевой температуре просто равна нулю. Кроме того, температурную зависимость проявляет и постоянная времени релаксации, отражающая специфику процессов рассеяния. Проводимость отличается огромный диапазон значений от металлов до изоляторов (см. табл. 8.1).

8.3. Перенос заряда в слабом электрическом поле

Сначала мы рассмотрим малые электрические поля, несмотря на то, что истинное значение этого термина будет разъяснено только в разделе 8.5 при рассмотрении так называемого высокополевого транспорта. Здесь же мы определим низкополевого режим как тот, в котором скорость пропорциональна электрическому полю.

8.3.1. Подвижность. Подвижность (скалярная) определяется как отношение

$$\mu = \frac{v}{E}. \quad (8.7)$$

Если точно следовать этому определению, она будет положительной величиной только для дырок, а для электронов — отрицательной. Однако на практике обычно используются положительные значения подвижности для обоих типов носителей. В ситуациях, близких к собственной проводимости, подвижность определяет рассеяние на фононах. Дополнительное рассеяние, уменьшающее подвижность, вносят примеси, дефекты или неупорядоченность сплава. Согласно (8.4), проводимость равна

$$\sigma = qn\mu \quad (8.8)$$

для каждого типа носителей, где μ связана с временем релаксации соотношением

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*}, \quad (8.9)$$

а проводимость можно выразить и через время релаксации τ

$$\sigma = \frac{q^2 n \tau}{m^*}. \quad (8.10)$$

При учете обоих типов носителей

$$\sigma = -en\mu_n + ep\mu_p, \quad (8.11)$$

где $\mu_n = -e\tau_n/m_n^*$, $\mu_p = e\tau_p/m_p^*$ — подвижности электронов и дырок в приближении времени релаксации соответственно.

В качестве единицы измерения подвижности используют $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. В то время как подвижность у меди при комнатной температуре равна $35 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, полупроводники демонстрируют значительно большую подвижность в диапазоне 10^3 – $10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. В качестве рекордного значения можно указать величину подвижности около

Таблица 8.2

Подвижность (в $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) электронов и дырок в типичных полупроводниках при комнатной температуре

Материал	$-\mu_n (\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с})$	$\mu_p (\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с})$
Si	13000	500
Ge	4500	3500
GaAs	8800	400
GaN	300	180
InSb	77000	750
InAs	33000	460
InP	4600	150
ZnO	230	8

$10^7 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ в двумерном электронном газе при гелиевых температурах (см. гл. 11, рис. 11.29). В объемных полупроводниках с малой шириной запрещенной зоны высокая электронная подвижность обусловлена сравнительно малыми значениями эффективных масс. Значения подвижностей для типичных полупроводников представлены в табл. 8.2.

8.3.2. Объемные процессы рассеяния. В принципе, постоянная времени релаксации τ в (8.8) должна учитывать всю совокупность процессов рассеяния. В том случае, если эти процессы независимы и каждый из них характеризуется своими парциальными τ_i и $\mu_i = q\tau_i/m^*$, эффективные τ и μ определяются правилом Матисса

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i}. \quad (8.12)$$

Заметим, что различные механизмы рассеяния имеют сильно отличающиеся температурные зависимости, что делает подвижность весьма сложной функцией температуры. В [504] рассмотрены различные механизмы, определяющие низко- и высокополевые транспортные свойства (кубических) полупроводников.

8.3.3. Рассеяние на ионизированных примесях. Теоретически эта проблема рассматривается подобно резерфордскому рассеянию. При этом в качестве рассеивающего потенциала используется экранированный кулоновский потенциал соответствующего Z -заряженного иона

$$V(r) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{L_D}\right), \quad (8.13)$$

где L_D — длина экранирования. Соответствующая классическая задача была рассмотрена Конвелл и Вайскопом [505], а квантово-механически — Бруксом [506] и Херингом. Отвечающая их результатам итоговая формула для подвижности выведена в [507]

$$\mu_{\text{ion. imp.}} = \frac{2^{7/2} (4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 (kT)^{3/2}}{\pi^{3/2} Z^2 e^3 \sqrt{m^*}} \frac{1}{N_{\text{ion}} \ln(1+\beta) - \beta/(1+\beta)}, \quad (8.14)$$

где $b = 4k^2 L_D^2 = 8m^* E(l_D/\hbar)^2$. Относящиеся к ней более тонкие детали можно найти в работах [508, 509].

8.3.4. Рассеяние на деформационном потенциале. Акустические фононы с малыми волновыми векторами, т.е. с длинами волн, существенно превышающими постоянную решетки кристалла, могут иметь как поперечный ТА, так и продольный LA-характер. ТА-фононы представляют собой волны сдвига (с нулевой дивергенцией), а LA-фононы — волны сжатия (с нулевым ротором). LA-фонон — это плоская волна с вектором смещения $\delta\mathbf{R}$, параллельным волновому \mathbf{k} -вектору \mathbf{q} ,

$$\delta\mathbf{R} = \mathbf{A} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} - \omega t). \quad (8.15)$$

При этом тензор деформаций

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (\mathbf{q}_i \mathbf{A}_j + \mathbf{q}_j \mathbf{A}_i) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} - \omega t) \quad (8.16)$$

стремится к диагональному виду $\epsilon_{ij} = \mathbf{q}_i \mathbf{A}_j$ при $\mathbf{q}, \omega \rightarrow 0$. Следовательно, LA-фонон возбуждает осциллирующее разряжение (сжатие) объема с амплитудой $\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}$. В свою очередь, модуляция объема влияет на положение краев энергетических зон (раздел 6.14). Для края зоны проводимости изменение энергии, связанное с изменением объема, отвечает гидростатическому деформационному потенциалу $E_{\text{ac. def}} = V \partial E_C / \partial V$. Поскольку такая модуляция края зоны, как правило, мала

по сравнению с собственной энергией носителей, процесс рассеяния оказывается квазиупругим. Гамильтониан соответствующего взаимодействия есть

$$\hat{H} = E_{\text{ac.def.}}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{A}). \quad (8.17)$$

Амплитуда LA-колебания определяется числом фононов в соответствующей моде, которую задает так называемое распределение Бозе–Эйнштейна $N_{\text{ph}}(\hbar\omega) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1} \approx kT/\hbar\omega$ при $\hbar\omega \ll kT$. Результирующее выражение для подвижности, определяемой рассеянием на LA-фононах

$$\mu_{\text{ac.def.}} = \frac{2\sqrt{2\pi} e \hbar^4 c_l}{3m^{*5/2} E_{\text{ac.def.}}^2} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2}, \quad (8.18)$$

где $c_l = \rho c_s^{\text{LA}}$, ρ — плотность, а c_s — скорость звука. Рассеяние на акустических фононах доминирует в неполярных полупроводниках (Ge, Si) при комнатных и более высоких температурах.

8.3.5. Рассеяние на пьезоэлектрическом потенциале. В пьезоэлектрических кристаллах (см. раздел 14.4), т. е. кристаллах, в которых электрическая поляризация возникает в результате механических напряжений, некоторые акустические фононы вызывают появление соответствующих пьезоэлектрических полей. В GaAs этим свойством отличаются сдвиговые волны (ТА-фононы). В существенно ионных кристаллах, т. е. II–VI полупроводниках, пьезоэлектрическое рассеяние может быть сильнее, чем на волнах деформационного потенциала. Компонента подвижности, обусловленная пьезоэлектрическим рассеянием, описывается выражением

$$\mu_{\text{pz el.}} = \frac{16\sqrt{2\pi}}{3} \frac{\hbar \epsilon_0 \epsilon_r}{m^{*3/2} e K^2} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1/2}, \quad (8.19)$$

где $K = \frac{e^2/c_l}{\epsilon_0 \epsilon_r + e_p^2/c_l}$, а e_p — пьезоэлектрический коэффициент.

8.3.6. Рассеяние на полярных оптических фононах. LO-фононы в полярных кристаллах непосредственно связаны с электрическим полем (поляризацией), антипараллельным вектору смещения (5.51). При акте рассеяния поглощается либо испускается LO-фонон с энергией $\hbar\omega_0$, величина которой сравнима с тепловой энергией носителей. Следовательно, этот процесс существенно неупругий, что не позволяет использовать приближение времени релаксации для соответствующей парциальной подвижности. Адекватная этой ситуации довольно сложная транспортная модель дает для низких по сравнению с дебаевской Θ_D температур $T \ll \Theta_D$ выражение

$$\mu_{\text{pol.opt.}} = \frac{e}{2m^* \alpha \omega_0} \exp\left(\frac{\Theta_D}{T}\right), \quad (8.20)$$

где $\alpha = \frac{1}{137} \sqrt{\frac{m^* c^2}{2k\Theta_D}} \left(\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right)$ — безразмерная поляризационная постоянная.

8.3.7. Рассеяние на дислокациях. Дислокации могут содержать заряженные центры и, следовательно, рассеивать электроны [510]. Впервые это было продемонстрировано в деформированных образцах германия [511, 512]. В процессе деформации возникают дополнительные дефекты акцепторного типа, уменьшающие подвижность, в особенности при низких температурах (подобно ионизированным примесям). Аналитическая формула для подвижности при рассеянии на дислокациях, полученная в [513, 514] для полупроводников п-типа

$$\mu_{\text{disl.}} = \frac{30\sqrt{2\pi} e^2 d^2 (kT)^{3/2}}{N_{\text{disl}} e^3 f^* L_D \sqrt{m^*}} \propto \frac{\sqrt{n}}{N_{\text{disl}}} T, \quad (8.21)$$

где d — среднее расстояние между акцепторными центрами вдоль дислокационных линий, f — степень заполнения этих центров, N_{disl} — плотность дислокаций (на единицу площади), $L_D = (\epsilon kT / (e^2 n))^{1/2}$ — дебаевская длина экранирования. Зависимость $\mu \propto \sqrt{n} / N_{\text{disl}}$ была подтверждена на серии образцов GaN n-типа в [515].

8.3.8. Рассеяние на границах зерен. Падение подвижности при движении носителей поперек границ зерен довольно существенно в поликристаллических материалах, таких как поликремний в солнечных батареях или тонкопленочных транзисторах [516–519]. Границы зерен содержат электронные ловушки, заполнение которых определяется типом и уровнем легирования объема зерен. Избыточный заряд на границах зерен вызывает формирование соответствующих обедненных слоев.¹⁾ При малых уровнях легирования это может приводить к полному обеднению зерен, поскольку все свободные заряды будут захвачены на ловушках границ. При этом проводимость падает, но энергетический барьер на границах зерен отсутствует. Для промежуточных уровней легирования частичное заполнение граничных ловушек и частичное обеднение самого зерна приводят к образованию граничного энергетического барьера ΔE_b (рис. 8.2, а), препятствующего поперечному транспорту по механизму термоионной эмиссии. При высоком легировании граничные ловушки полностью заполнены и энергетический барьер снова пропадает. Соответственно эффективная подвижность как функция концентрации имеет минимум (рис. 8.2, б) [516]. В [520] описанная ситуация промоделирована для размера зерен 20 нм. Экспериментальные точки на рис. 8.2, б получены в [516] с помощью ТЕМ анализа.

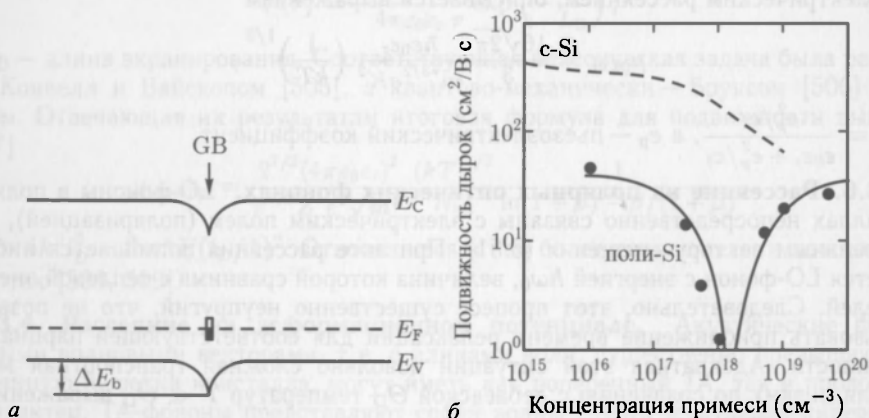


Рис. 8.2. а — электронный барьер (ΔE_b) на границе зерен (GB). б — усредненная подвижность дырок в поликремнии: экспериментальные данные — символы, теоретическая модель — сплошные линии. Для сравнения штриховой линией показано поведение дырочной подвижности в монокристаллическом кремнии [516]

Соответствующая формула для эффективной подвижности поликристалла, приведенная в [519, 521], имеет вид:

$$\mu_{GB} = \frac{e L_D}{\sqrt{8 m^* \pi k}} T^{-1/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_b}{kT}\right), \quad (8.22)$$

где L_D — размер зерна.

¹⁾ Последующие рассуждения могут быть поняты только в рамках этого предположения об обедненных слоях и соответствующих энергетических барьерах (см. раздел 20.2.1).

8.3.9. Температурная зависимость. Суммарное действие рассмотренных здесь механизмов рассеяния приводит к довольно сложным зависимостям результирующей подвижности от температуры $\mu(T)$. В ковалентных полупроводниках (Si, Ge) наиболее важными являются: рассеяние на ионизованных примесях ($\mu \propto T^{3/2}$) при низких температурах и рассеяние на акустических фононах (деформационном потенциале ($\mu \propto T^{-3/2}$) при высоких) (рис. 8.3, а). В полярных кристаллах, например GaAs, при высоких температурах доминирует рассеяние на полярных оптических фононах (рис. 8.3, б).

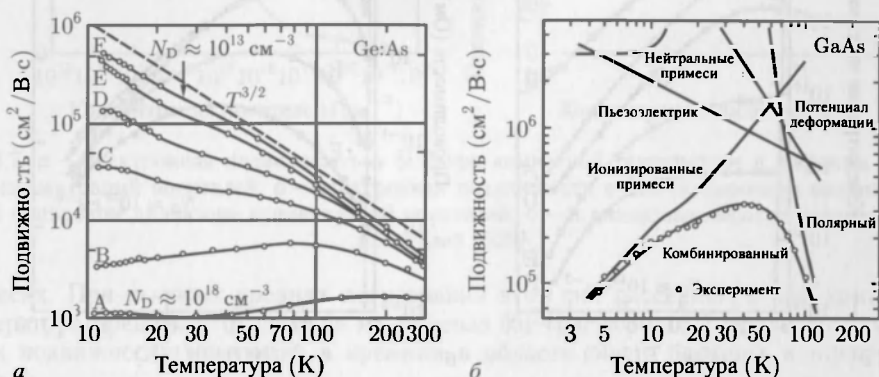


Рис. 8.3. а — температурная зависимость подвижности электронов в Ge p-типа при различных уровнях легирования от $N_D \sim 10^{18}$ см⁻³ для образца А до 10^{13} см⁻³ для образца F с шагом через порядок. Штриховой линией показана теоретическая зависимость $T^{3/2}$, отвечающая рассеянию на деформационном потенциале [421]. б — $\mu_n(T)$ для p-типа GaAs ($N_D \approx 5 \cdot 10^{13}$ см⁻³, $N_A \approx 2 \cdot 10^{13}$ см⁻³), сплошные линии — теоретические зависимости подвижности для различных механизмов рассеяния и результирующая (по (8.12)) кривая [522]

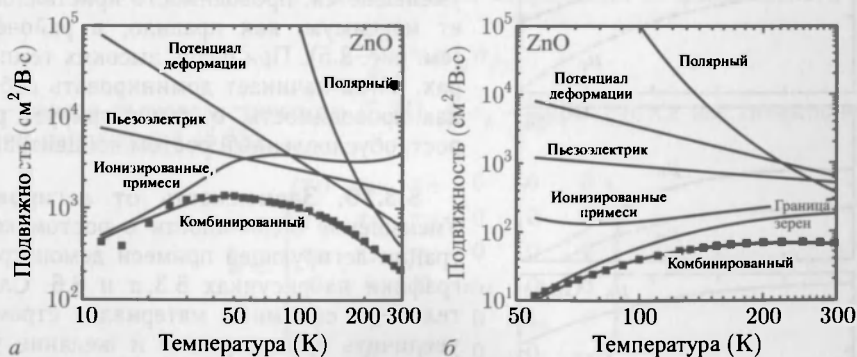


Рис. 8.4. Температурная зависимость подвижности электронов в p-типе (а) объемного ZnO и в PDL-выращенной (б) ZnO тонкой пленке на сапфире, где подвижность определяется рассеянием на границах зерен. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — теоретические зависимости для разных механизмов рассеяния и результирующая (по (8.12)) кривая. Экспериментальные данные из [523]

На рис. 8.4 сравниваются электронные подвижности в объемном и тонкопленочном образцах ZnO. Поскольку ZnO полярный материал, при комнатных температурах подвижность в объемных образцах ограничивается рассеянием на оптических фононах, а в тонкопленочных структурах к нему добавляется и рассеяние на границах зерен.

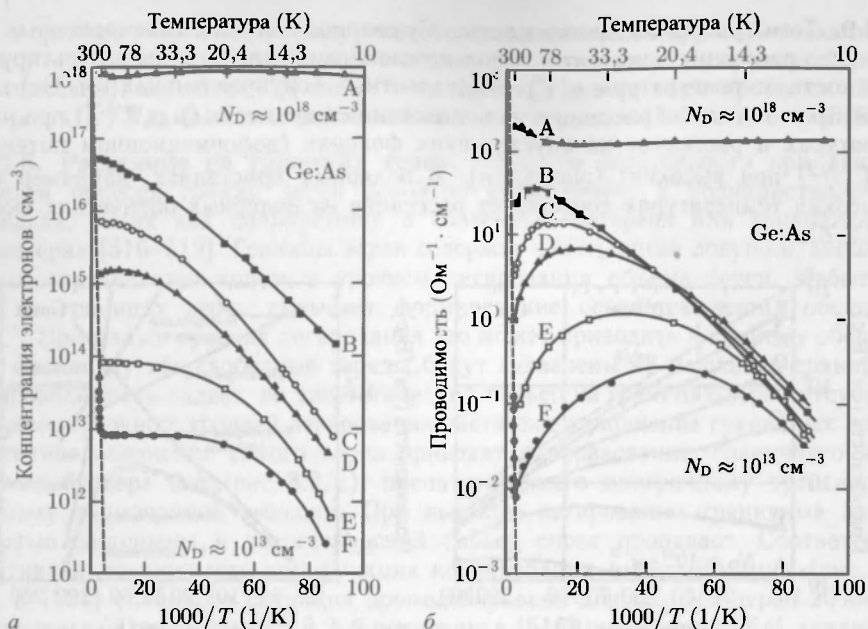


Рис. 8.5. Концентрация носителей (а) и проводимость (б) п-типа Ge как функции температуры при различных уровнях легирования от $N_D \sim 10^{13}$ (F) до $N_D \approx 10^{18}$ (A) через порядок, как на рис. 8.3, а. Штриховая линия — собственный Ge [421]

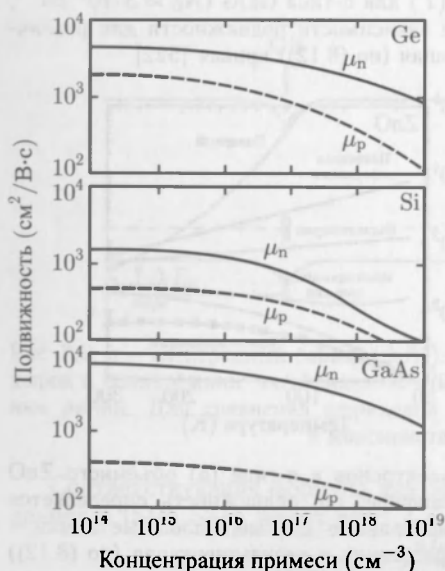


Рис. 8.6. Зависимость подвижности от уровня легирования для Ge, Si и GaAs при комнатной температуре. Сплошные (пунктирные) линии представляют электронную (дырочную) подвижность [384]

Поскольку концентрация носителей растет с ростом температуры, а подвижность уменьшается, проводимость кристаллов имеет максимум, как правило, в районе 70 K (см. рис. 8.5). При очень высоких температурах, когда начинает доминировать собственная проводимость, σ демонстрирует резкий рост, обусловленный ростом концентрации n .

8.3.10. Зависимость от легирования.

Уменьшение подвижности с ростом концентрации легирующей примеси демонстрируют графики на рисунках 8.3, а и 8.6. Следовательно, в объемных материалах стремление увеличить концентрацию и желание увеличить или хотя бы сохранить высокую подвижность противоречат друг другу. Для разрешения этого противоречия была предложена концепция модуляционного легирования, предполагающая пространственное разделение двумерного газа носителей и легирующих примесей (см. раздел 11.3.4).

Главной причиной уменьшения подвижности с ростом легирования является рост влияния рассеяния на ионизированных

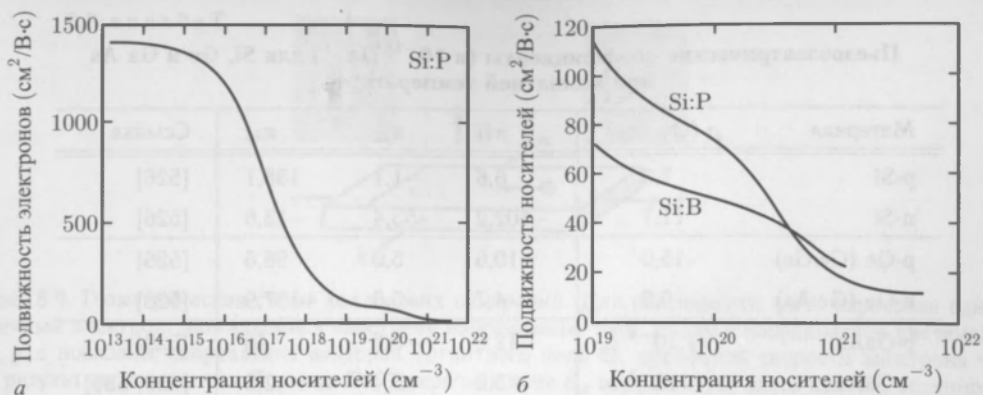


Рис. 8.7. *а* — Электронная подвижность в Si:P при комнатной температуре в широком диапазоне концентраций носителей. *б* — электронная подвижность в Si:P и дырочная подвижность в Si:B в широком диапазоне концентраций носителей, *б* — в диапазоне высоких концентраций носителей [525]

примесях. При высоких уровнях легирования этот тип рассеяния и при комнатной температуре превышает рассеяние на фононах [524]. На рис. 8.7 приведены зависимости подвижности носителей в кремнии в области очень больших концентраций примеси.

8.3.11. Пьезосопротивление. Зависимость удельного сопротивления от напряжений или деформаций, называемая пьезоэлектрическим эффектом, впервые описана в [526]. Ответственными за пьезоэффект являются изменения зонной структуры и эффективных масс под действием напряжений (раздел 6.10.2). В кубических материалах изменение удельного сопротивления ρ_i (в направлении i прямоугольной системы координат) изменяется под действием напряжений по феноменологическому закону

$$\frac{\Delta \rho_i}{\rho_{i0}} = \pi_{ij} \sigma_j, \quad (8.23)$$

где π — тензор пьезорезистивности (8.24), а σ_j — формируется шестикомпонентным тензором напряжений (5.58).

$$\pi = \begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{11} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{12} & \pi_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} \end{pmatrix}. \quad (8.24)$$

Значения компонент пьезоэлектрического тензора для Si, Ge и Ga As даны в табл. 8.3.

Пьезоэлектрический эффект подробно рассматривается в работе [528]. Здесь мы приведем только один простейший пример, который, тем не менее, важен для проектирования современных КМОП-приборов (раздел 23.5.5), и рассмотрим ориентационную зависимость пьезорезистивных коэффициентов d в кремнии, показанную на рис. 8.8 для одноосных напряжений в плоскости (001). Одноосные растягивающие напряжения увеличивают резистивность дырок вдоль $\langle 110 \rangle$ направлений. Следовательно, сжимающие напряжения будут увеличивать дырочную проводимость.

Таблица 8.3

Пьезоэлектрические коэффициенты (в 10^{-11} Па^{-1}) для Si, Ge и Ga As при комнатной температуре

Материал	ρ (Ом · см)	π_{11}	π_{12}	π_{44}	Ссылка
p-Si	7,8	6,6	-1,1	138,1	[526]
n-Si	11,7	-102,2	53,4	-13,6	[526]
p-Ge (Ge:Ga)	15,0	-10,6	5,0	98,6	[526]
n-Ge (Ge:As)	9,9	-4,7	-5,0	-137,9	[526]
p-GaAs	$\sim 10^{-3}$	-12,0	-0,6	46	[529]
n-GaAs	$\sim 10^{-3}$	-3,2	-5,4	-2,5	[529, 530]

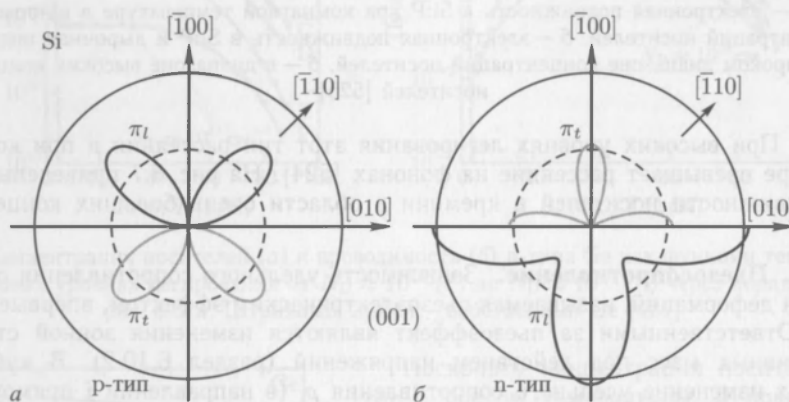


Рис. 8.8. Коэффициенты пьезосопротивления для тока, параллельного (перпендикулярного) напряжениям π_l — черная линия (π_t — светло-серая) для одноосно-напряженного Si (001) при комнатной температуре: *а* — для р-типа Si, *б* — для п-типа Si. Верхние (нижние) половины графиков показывают положительные (отрицательные) значения пьезосопротивления, то есть увеличение (уменьшение) удельного сопротивления при растягивающих напряжениях. Сплошная окружность отвечает величине $|\pi| = 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$, штриховые окружности — половине этой величины [531]

8.4. Эффект Холла

Условная геометрическая схема проведения холловских измерений показана на рис. 8.9. Здесь в продольном направлении (x) протекает электрический ток, а перпендикулярное ему магнитное поле $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, направленное вдоль оси z , индуцирует поперечное электрическое поле \mathcal{E}_y , обусловленное накоплением заряда на боковых стенках образца за счет силы Лоренца. Соответствующее E_y поперечное напряжение называют напряжением Холла, а удельное сопротивление $\rho_{xy} = \mathcal{E}_\perp / j_x$ — холловским сопротивлением [17, 20, 21]. На практике для проведения холловских измерений используется так называемая геометрия ван дер Пау (рис. 8.10), а их методические особенности изложены в [532–534].

Стационарное уравнение движения электрона в скрещенных полях

$$m^* \frac{\mathbf{v}}{\tau} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (8.25)$$

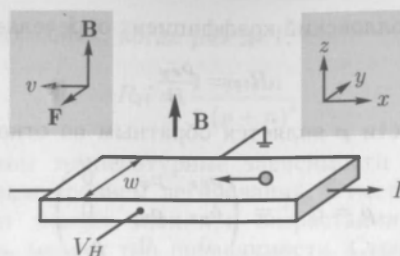


Рис. 8.9. Геометрическая схема холловских измерений. Для наглядности здесь нарисован единственный электрон,двигающийся навстречу направлению тока. Рядом с координатной системой x, y, z показаны направления векторов магнитного поля \mathbf{B} , дрейфовой скорости электрона \mathbf{v} и результирующей силы Лоренца \mathbf{F} . Поперечное поле \mathcal{E}_y определяется здесь как V_H , деленное на ширину образца V_H/w

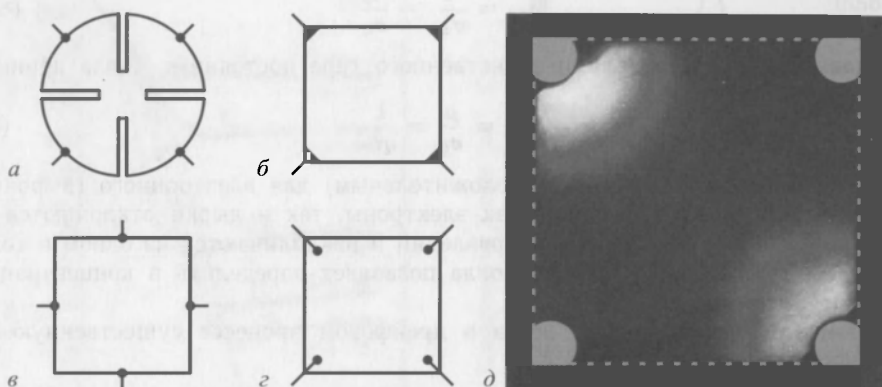


Рис. 8.10. a – $г$ — геометрия ван дер Пау проведения холловских измерений. a — наилучшая — клеверный лист, $б$ — приемлемая квадратная с малыми контактами в углах, $в, г$ — нерекомендуемые геометрии с контактами в центре граней или внутри квадрата. $д$ — распределение плотности тока визуализировано термографией [535] в эпитаксиальном ZnO -слое на сапфире с холловской геометрией типа ($б$). Серые штриховые линии указывают внешнюю границу $10 \times 10 \text{ мм}^2$ подложки, а серые площадки по углам — омические контакты из золота

справедливо и для дырок, заряд которых (раздел 6.9.1) положителен. Выделив циклотронную частоту $\omega_c = qB/m^*$, запишем тензор проводимости ($\mathbf{j} = qn\mathbf{v} = \sigma\mathbf{E}$)

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (8.26a)$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_0 \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2} = \sigma_0 \frac{1}{1 + \mu^2 B^2}, \quad (8.26б)$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma_0 \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} = \sigma_0 \frac{\mu B}{1 + \mu^2 B^2}, \quad (8.26в)$$

$$\sigma_{zz} = \sigma_0 = \frac{q^2 n \tau}{m^*} = qn\mu. \quad (8.26г)$$

Перпендикулярная магнитному полю проводимость σ_{zz} определяется согласно (8.10). Если рассматривается только один тип носителей, условие $j_y = 0$ дает

$\varepsilon_y = \mu B \varepsilon_x$, и $j_x = \sigma \varepsilon_x$. Холловский коэффициент определяется как $R_H = \varepsilon_y / (j_x B)$, а точнее

$$R_H = \frac{\nu_{xy}}{D}, \quad (8.27)$$

причем тензор резистивности ρ является обратным по отношению к тензору проводимости σ :

$$\rho = \sigma^{-1} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} & 0 \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{zz} \end{pmatrix}, \quad (8.28a)$$

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}, \quad (8.28б)$$

$$\rho_{xy} = -\rho_{yx} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}, \quad (8.28в)$$

$$\rho_{zz} = \frac{1}{\sigma_{zz}} = \frac{1}{\sigma_0}. \quad (8.28г)$$

Следовательно, с носителями единственного типа постоянная Холла принимает вид:

$$R_H = \frac{\mu}{\sigma_0} = \frac{1}{qn}. \quad (8.29)$$

Ее знак является отрицательным (положительным) для электронного (дырочного) типа проводимости. Отметим, что как электроны, так и дырки отклоняются магнитным полем в том же самом y -направлении и накапливаются на одном и том же электроде. Следовательно, эффект Холла позволяет определить и концентрацию¹⁾ носителей, и их тип.

В промежуточных случаях, когда в дрейфовом процессе существенную роль играют носители обоих типов (8.11),

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h \quad (8.30)$$

и постоянная Холла (8.27) принимает вид

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{-n\mu_e^2(1 + \mu_h^2 B^2) + p\mu_h^2(1 + \mu_e^2 B^2)}{n^2\mu_e^2(1 + \mu_h^2 B^2) - 2np\mu_e\mu_h(1 + \mu_e\mu_h B^2) + p^2\mu_h^2(1 + \mu_e^2 B^2)}. \quad (8.31)$$

В асимптотике малых магнитных полей²⁾ $\mu B \ll 1$ разложение в ряд дает для коэффициента Холла

$$R_H = \frac{1}{e} \left[\frac{-n\mu_e^2 + p\mu_h^2}{(-n\mu_e^+ p\mu_h)^2} + \frac{np(-n+p)\mu_e^2\mu_h^2(\mu_e^- \mu_h)^2}{(-n\mu_e^+ p\mu_h)^4} B^2 + \dots \right]. \quad (8.32)$$

Для совсем малых полей (8.32) можно переписать как:

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p - n\beta^2}{(p - n\beta)^5}, \quad (8.33)$$

где $\beta = \mu_e / \mu_h > 0$.

¹⁾ Эффект Холла определяет лишь концентрацию свободных носителей. Заметим, что концентрацию фиксированных зарядов в полупроводниках исследуют с помощью так называемой спектроскопии обедненных слоев (раздел 20.2.4).

²⁾ Заметим, что при подвижности $10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ее обратной величиной μ^{-1} является магнитное поле B величиной 1 Т.

Наоборот, при высоких полях, когда $\mu B \gg 1$,

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p - n}{(p + n)^2}. \quad (8.34)$$

На рис. 8.11 приведены температурные зависимости коэффициента Холла для InSb образцов с различным уровнем легирования. Отметим, что в образцах р-типа холловский коэффициент меняет знак при возрастании температуры, когда собственная концентрация n_i меняет тип проводимости. Строго говоря, R_H обращается в ноль при $n = p\mu_p^2/\mu_n^2 = n_i/|\beta|$. При высоких температурах вне зависимости от типа легирования знак R_H соответствует электронному типу, поскольку $n \approx p \approx n_i$, а $\mu_n \gg \mu_p$ (табл. 8.2).

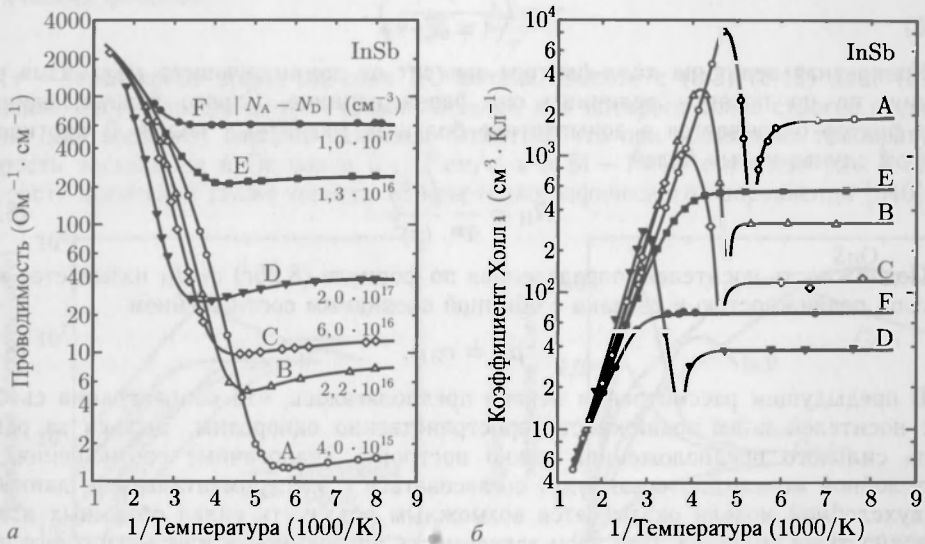


Рис. 8.11. Проводимость (а) и абсолютное значение (б) коэффициента Холла как функции обратной температуры для четырех р-легированных (А–Д) и двух п-легированных (Е, F) InSb образцов [536]

Выше, при выводе холловских коэффициентов, предполагалось, что свойства всех вовлеченных в транспортный процесс носителей одинаковы, в том числе их энергия и, следовательно, время рассеяния. Это слишком сильное предположение, вообще говоря, неадекватно рассматриваемой ситуации дрейфа в поперечном магнитном поле. Здесь, строго говоря, следует рассматривать электронный статистический ансамбль и получать результирующие соотношения усреднением по этому ансамблю. Соответствующая физическая величина, зависящая от энергии $\zeta(E)$, усредненная по электронной функции распределения $f(E)$, обозначается как $\langle \zeta \rangle$ и определяется¹⁾ выражением

$$\langle \zeta \rangle = \frac{\int \zeta(E) f(E) dE}{\int f(E) dE}. \quad (8.35)$$

¹⁾ При этом предполагается, что рассматриваемая величина зависит только от энергии. В общем случае усреднение должно быть выполнено и по другим степеням свободы, таким как спин или, в случае анизотропных зон, по орбитальным направлениям.

При этом, например, $\langle \tau \rangle^2$ может отличаться от $\langle \tau^2 \rangle$. Рассматривая соотношение $\langle j \rangle = \langle \sigma \rangle E$ как усредненное по ансамблю, вместо (8.29) (для одного типа носителей), будем иметь (ср. с (8.29)):

$$R_H = \frac{1}{qn} r_H, \quad (8.36)$$

где так называемый холл-фактор r_H определяется соотношениями

$$\begin{aligned} r_H &= \frac{\gamma^2}{\alpha^2 - \omega_c^2 \gamma^2}, \\ \alpha &= \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle, \\ \gamma &= \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (8.37)$$

Конкретная величина холл-фактора зависит от доминирующего механизма рассеяния, но по порядку величины она равна единице. Строго равным единице холл-фактор оказывается в асимптотике больших магнитных полей. В противоположном случае малых полей

$$R_H = \frac{1}{qn} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}. \quad (8.38)$$

Подвижность носителей, определенная по формуле (8.26г) $\sigma_0 R_H$ называется холловской подвижностью и связана с обычной очевидным соотношением

$$\mu_H = r_H \mu. \quad (8.39)$$

В предыдущем рассмотрении неявно предполагалось, что концентрация свободных носителей и их подвижность пространственно однородны. Выходя за рамки столь сильного предположения, можно построить аналогичные соотношения для двухслойной модели, которые будут согласоваться с экспериментальными данными. В двухслойной модели оказывается возможным различить вклад объемных и приповерхностных областей. При этом зависимость проводимости σ от магнитного поля можно использовать для разделения вклада носителей с различной плотностью и подвижностью (включая ее знак) без дополнительных предположений об их характере и, в конечном итоге, получать так называемый спектр подвижностей $s(\mu)$ (mobility spectral analysis, MSA — спектральный анализ подвижностей)

$$\sigma_{xx} = \int_{-\infty}^{\infty} s(\mu) \frac{1}{1 + \mu^2 B^2} d\mu, \quad (8.40a)$$

$$\sigma_{xy} = \int_{-\infty}^{\infty} s(\mu) \frac{1}{1 + \mu^2 B^2} d\mu \quad (8.40б)$$

как обобщение формул (8.30), (8.26б) и (8.26в) см. [537, 538].

8.5. Перенос заряда в сильных электрических полях

8.5.1. Насыщение дрейфовой скорости. При малых электрических полях дополнительная энергия, приобретаемая носителями от электрического поля, мала по сравнению с тепловой $3kT/2$, а сами акты рассеяния можно считать упругими.

Однако уже в промежуточных полях из-за набора носителями дополнительной энергии (джоулева разогрева) интенсивность процессов рассеяния увеличивается, а подвижность уменьшается. При дальнейшем разогреве электроны начинают отдавать излишнюю энергию в решетку, испуская оптические фононы. Считается, что именно этот механизм и ограничивает дрейфовую скорость, приводит к неомическому характеру электропроводности и результирующему насыщению дрейфовой скорости. Согласно [539], величина скорости насыщения определяется соотношением

$$v_s = \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{m^*}\right)^{1/2}, \quad (8.41)$$

которое получено из условия энергетического баланса энергии, поступающей в ансамбль носителей от электрического поля и отдаваемой в решетку испусканием оптических фононов

$$qv \cdot E = \frac{\hbar\omega_{LO}}{\tau}, \quad (8.42)$$

где τ — характерное время эмиссии ЛО-фотона. Вместе с (8.3) (8.42) дает (8.41), за исключением коэффициента (сомножителя), для которого более строгое рассмотрение дает величину порядка единицы. Отметим, что при комнатных температурах скорость насыщения в Ge равна $6 \cdot 10^6$ см/с, а в Si — $1 \cdot 10^7$ см/с (см. рис. 8.12, а). Скорость носителей также зависит от кристаллографического направления [540].

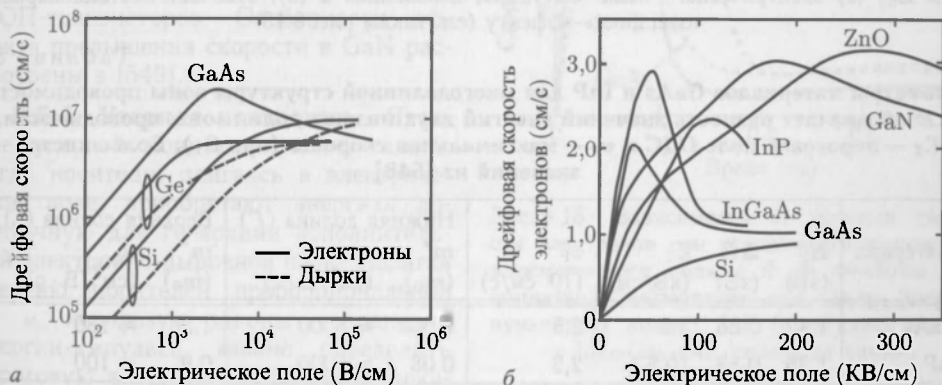


Рис. 8.12. Дрейфовая скорость при комнатной температуре как функция электрического поля для высокочистых Si, Ge и GaAs в двойном логорифмическом масштабе (а) и в линейном масштабе (б) для Si [543], Ge [544], GaAs [469], InP [545], InGaAs [546], GaN и ZnO [547]

8.5.2. Отрицательное дифференциальное сопротивление. В GaAs наблюдается максимум дрейфовой скорости, примерно равный $2 \cdot 10^7$ см/с, за которым начинается уменьшение дрейфовой скорости с ростом поля ($1,2 \cdot 10^7$ см/с при 10 кВ/см, $0,6 \cdot 10^7$ см/с при 200 кВ/см), как показано на рис. 8.12, а. Соответствующую область выше порогового поля E_T ($E_T = 3,2$ кВ/см) называют режимом отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС), впервые предсказанным в [541]. Это явление можно использовать для генерации СВЧ-колебаний, что и происходит в так называемых диодах Ганна (см. раздел 20.5.11). Существование ОДС режима обусловлено многодолинной структурой зоны проводимости в III-V, например, в GaAs или InP (см. рис. 8.13 для значений из табл. 8.4), где по достижению достаточной тепловой энергии электроны приобретают возможность рассеяться (рис. 8.13, а, г) из состояния Γ -минимума (с малой эффективной массой и высокой подвижностью) в состояния долины L (с большой массой и малой подвижностью) [542].

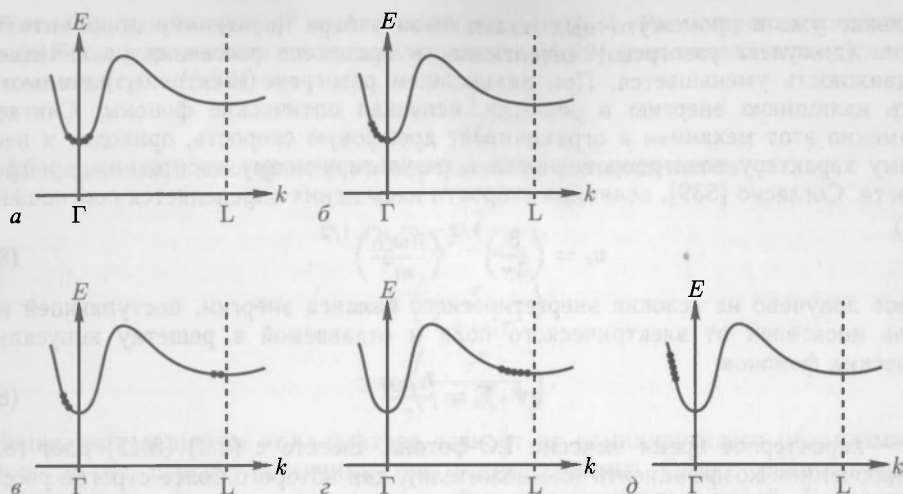


Рис. 8.13. Распределение носителей заряда в многодолинной зонной структуре (например, в GaAs, InP) для нулевого (а), малого ($E < E_a$) (б), промежуточного (в) и большого ($E > E_b$) (г) электрического поля. Ситуация, показанная в (д), отвечает нестационарному «overshoot»-эффекту (см. также рис. 8.15)

Таблица 8.4

Параметры материалов GaAs и InP для многодолинной структуры зоны проводимости.
 ΔE обозначает разность значений энергий двух низших долин зоны проводимости,
 E_T — пороговое поле ОДС и v_p — максимальная скорость (при E_T). Большинство значений из [548]

Материал	E_g (эВ)	ΔE (эВ)	E_T (кВ/см)	v_p (10^7 см/с)	Нижняя долина (Γ)		Верхняя долина (L)	
					m^* (m_0)	μ_n ($\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$)	m^* (m_0)	μ_n ($\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$)
GaAs	1,42	0,36	3,2	2,5	0,068	≈ 8000	1,2	≈ 180
InP	1,35	0,53	10,5	2,2	0,08	≈ 5000	0,9	≈ 100

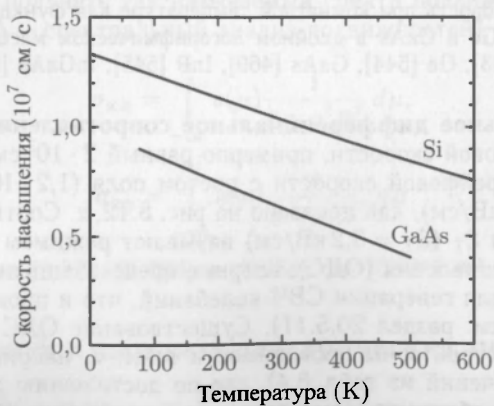


Рис. 8.14. Температурная зависимость скорости насыщения для Si, отвечающая формуле $v_s = v_{s0}(1 + 0,8 \exp(T/600 \text{ K}))^{-1}$ с $v_{s0} = 2,4 \cdot 10^7$ см/с [543] и GaAs [469, 550, 551]

Температурная зависимость скорости насыщения представлена на рис. 8.14. С ростом температуры скорость насыщения уменьшается из-за возрастания интенсивности взаимодействия с решеткой.

8.5.3. Превышение скорости насыщения (overshoot). При быстром включении электрического поля носители не сразу покидают состояние Γ -минимума с высокой подвижностью (рис. 8.13, а). Они совершают несколько рассеяний внутри него и лишь затем попадают в L-минимумы с низкой подвижностью (рис. 8.13, б). Это означает, что в эти первые мгновения транспорт осуществляется с высокой подвижностью. При этом (в достаточно высоких электрических полях) мгновенная дрейфовая скорость может существенно превышать свойственную стационарному режиму скорость насыщения. Этот эффект называется превышением дрейфовой скорости и имеет чисто динамическую природу (рис. 8.15). Он реализуется в субпикосекундном диапазоне времен и положительно влияет на характеристики субмикронных МОП-транзисторов. Особенности эффекта превышения скорости в GaN рассмотрены в [549].

8.5.4. Ударная ионизация. Явление ударной ионизации имеет место, когда носители, двигаясь в электрическом поле, приобретают энергию, достаточную для генерации дополнительной электронно-дырочной пары. Полагая энергию носителей пропорциональной v^2 и используя законы сохранения энергии-импульса, можно определить пороговую энергию ионизации и показать, что векторы импульсов результирующих частиц сравнительно малы и коллинеарны. При значительном превышении энергией ионизирующего носителя порогового значения участники ионизационного акта разлетаются под сравнительно большими углами. Когда ударная ионизация инициируется электроном (рис. 8.16, а), пороговая энергия равна

$$E_e^{\text{thr}} = \frac{2m_e + m_{hh}}{m_e + m_{hh}} E_g. \quad (8.43)$$

При инициации s-о-дыркой (из отщепленной зоны) (рис. 8.16, б)

$$E_l^{\text{thr}} = \left[1 + \frac{m_{so}(1 - \Delta_0/E_g)}{2m_{hh} + m_e - m_{so}} \right] E_g. \quad (8.44)$$

Темп генерации электронно-дырочных пар G при ударной ионизации записывается в виде

$$G = \alpha_n n v_n + \alpha_p p v_p, \quad (8.45)$$

где α_n и α_p — коэффициенты ионизации электроном и дыркой. Физически они представляют собой число электронно-дырочных пар, генерируемых носителем на единице длины своего пробега. Коэффициенты ионизации сильно зависят от прило-

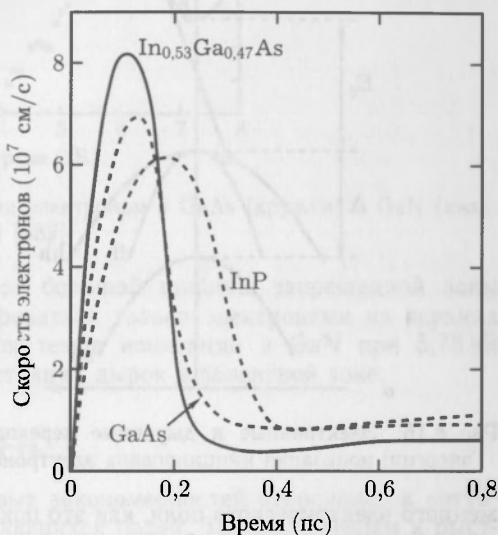


Рис. 8.15. Зависимость от времени скорости электронов при ступенчатом включении электрического поля с 0 до 40 кВ/см при комнатной температуре для GaAs (штрих-пунктирная линия), InP (штриховая линия) и $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ (сплошная линия)

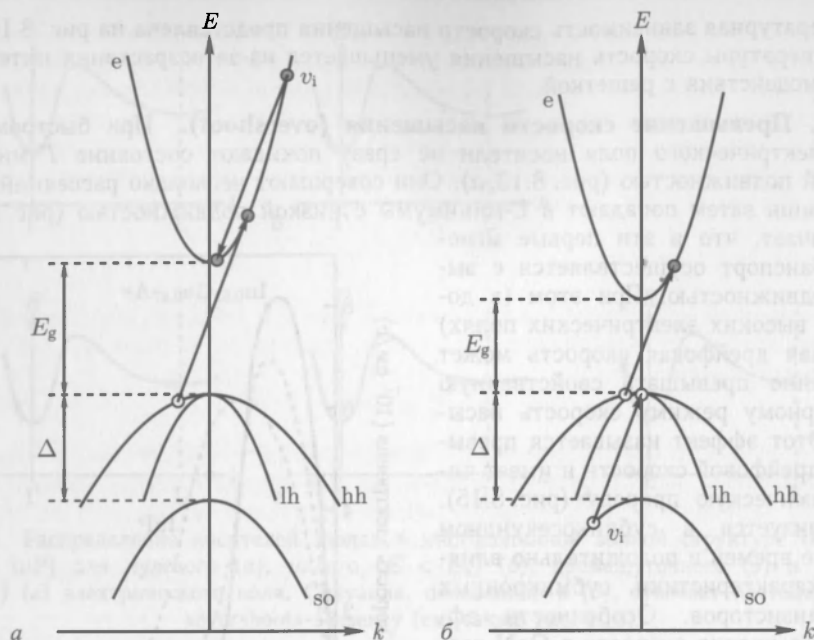


Рис. 8.16. Электронные и дырочные переходы при ударной ионизации вблизи пороговой энергии: ионизация инициирована электроном (а) и дыркой (б) из отщепленной подзоны

женного электрического поля, как это показано на рис. 8.17. Разумеется, чем меньше запрещенная зона, тем больше эти коэффициенты. В ряде случаев их значения зависят и от кристаллографических направлений.

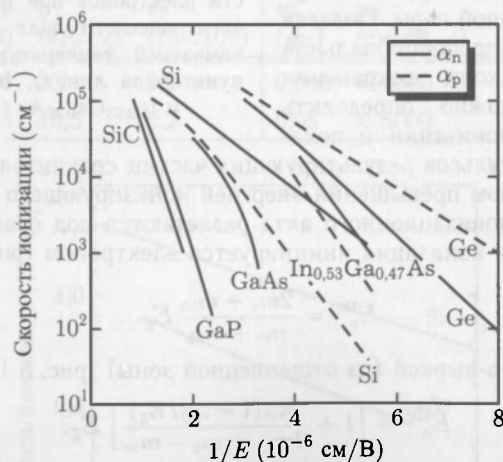


Рис. 8.17. Зависимости коэффициентов ударной ионизации электронами и дырками от электрического поля для Si, Ge, GaAs и некоторых других полупроводников при $T = 300\text{ K}$ [384]

Зависимость темпа ударной ионизации от энергии инициирующего электрона была рассчитана в [552] для GaAs, GaN и ZnS с учетом особенностей (и анизотропии) зонной структуры. Результаты этих вычислений, усредненные по зоне

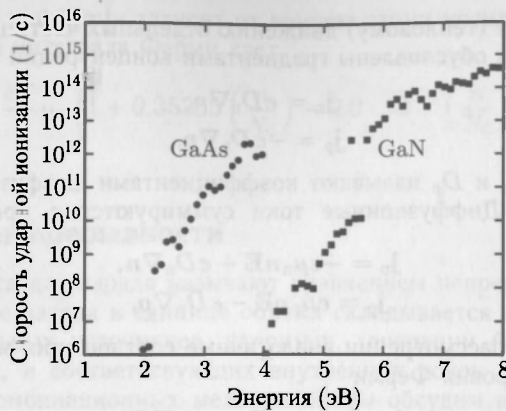


Рис. 8.18. Усредненный темп ударной ионизации электроном в GaAs (кружки) и GaN (квадратики) [552]

Бриллюэна, приведены на рис. 8.18. Из-за большой ширины запрещенной зоны в GaN ударная ионизация может инициироваться только электронами из верхних подзон зоны проводимости. Резкий скачок темпа ионизации в GaN при 5,75 эВ коррелирует с повышенной плотностью состояний дырок в валентной зоне.

8.6. Высокочастотная проводимость

Все предыдущие рассмотрения дрейфовых закономерностей относились к ситуации постоянных во времени или слабоменяющихся полей. Теперь перейдем к быстромменяющимся полям, добавив к исходному диссипативному уравнению движения (типа (8.4)) с эффективной силой трения силу инерции

$$m^* \dot{\mathbf{v}} = -e\mathbf{E} - m^* \frac{\mathbf{v}}{\tau}. \quad (8.46)$$

Ограничившись рассмотрением гармонических полей $\mathcal{E} \propto \exp(-i\omega t)$, для комплексной проводимости ($\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = nq\mathbf{v}$) из (8.46) получим

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \frac{1}{1 - i\omega\tau} = \frac{ne^2}{m^*} \frac{i}{\omega + i\gamma} \quad (8.47)$$

с постоянной затухания $\gamma = 1/\tau$. Или, разделив действительную и мнимую часть,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \left(\frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right). \quad (8.48)$$

В асимптотике малых частот ($\omega \rightarrow 0$) (8.48) дает проводимость на постоянном токе (8.5), т. е. $\sigma = ne^2\tau/m^*$. Для сверхвысоких частот ($\omega\tau \gg 1$)

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \left(\frac{1}{\omega^2\tau^2} + i \frac{1}{\omega\tau} \right). \quad (8.49)$$

8.7. Диффузия

Как известно, градиент концентрации частиц обуславливает их противоположно направленный (в сторону уменьшения концентрации) поток, пропорциональный $-\nabla n$. Такое диффузионное поведение (закон Фика) на микроскопическом уровне

отвечает хаотическому (тепловому) движению отдельных частиц. В полупроводниках соответствующие токи обусловлены градиентами концентрации электронов и дырок

$$\mathbf{j}_n = e D_n \nabla n, \quad (8.50a)$$

$$\mathbf{j}_p = -e D_p \nabla p. \quad (8.50b)$$

Коэффициенты D_n и D_p называют коэффициентами диффузии электронов и дырок соответственно. Диффузионные токи суммируются с дрейфовыми, что дает выражение

$$\mathbf{j}_n = -e \mu_n n \mathbf{E} + e D_n \nabla n, \quad (8.51a)$$

$$\mathbf{j}_p = e \mu_p p \mathbf{E} - e D_p \nabla p. \quad (8.51b)$$

При более общем рассмотрении аналогичные соотношения могут быть записаны, используя градиент уровня Ферми

$$\mathbf{j}_n = -e \mu_n n \mathbf{E} - e \mu_n \nabla E_F, \quad (8.52a)$$

$$\mathbf{j}_p = e \mu_p p \mathbf{E} - p \mu_p \nabla E_F. \quad (8.52b)$$

Используя для концентрации общие выражения (7.8), (7.9), справедливые и в бальцмановской асимптотике, и при вырождении носителей, а также точное соотношение $dF_j(x)/dx = F_{j-1}(x)$, из (8.52) получим

$$\mathbf{j}_n = -e \mu_n n \mathbf{E} - k T \mu_n \frac{F_{-1/2}(\eta)}{F_{-1/2}(\eta)} \nabla n, \quad (8.53a)$$

$$\mathbf{j}_p = -e \mu_p p \mathbf{E} - k T \mu_p \frac{F_{1/2}(\eta)}{F_{-1/2}(\eta)} \nabla p, \quad (8.53b)$$

где $\eta = -(E_F - E_C)/kT$ и $\zeta = -(E_F - E_V)/kT$. Если множители перед градиентами плотности определить как коэффициент диффузии, то мы получим так называемые обобщенные соотношения Эйнштейна [410, 553]

$$D_n = -\frac{kT}{e} \mu_n \frac{F_{1/2}(\eta)}{F_{-1/2}(\eta)}, \quad (8.54a)$$

$$D_p = \frac{kT}{e} \mu_p \frac{F_{1/2}(\zeta)}{F_{-1/2}(\zeta)}. \quad (8.54b)$$

Полезные аналитические приближения этих формул рассмотрены в [554]. Заметим, что (8.54a) может быть записана как [555, 556]

$$D_n = -\beta^{-1} \mu_n n \frac{\partial \eta}{\partial n}. \quad (8.55)$$

В случае отсутствия вырождения, т. е. когда уровень Ферми лежит в запрещенной зоне на «глубине» не менее $4kT$, выражения упрощаются до традиционных

$$D_n = -\frac{kT}{e} \mu_n, \quad (8.56a)$$

$$D_p = \frac{kT}{e} \mu_p. \quad (8.56b)$$

При этом (8.51a, б) принимает вид

$$\mathbf{j}_n = -e \mu_n n \mathbf{E} - k T \mu_n \nabla n, \quad (8.57a)$$

$$\mathbf{j}_p = e \mu_p p \mathbf{E} - k T \mu_p \nabla p. \quad (8.57b)$$

Отметим, что оба коэффициента диффузии положительны, несмотря на то, что в этой книге мы считаем μ_n отрицательной величиной. Отметим также, что в общем

случае коэффициент диффузии зависит от концентрации носителей, для чего разложение в ряд Тейлора интеграла Ферми дает

$$D_n = -\frac{kT}{e}\mu_n \left[1 + 0,35355 \left(\frac{n}{N_C} \right) - 9,9 \cdot 10^{-3} \left(\frac{n}{N_C} \right)^2 + \dots \right]. \quad (8.58)$$

8.8. Уравнение непрерывности

Уравнение баланса для заряда называют уравнением непрерывности. Оно утверждает, что изменение заряда в единице объема складывается из дивергенции токов и каких-либо локальных источников, например, генерации G при внешнем оптическом возбуждении, и соответствующих внутренних токов (рекомбинация с темпом U). Детали рекомбинационных механизмов мы обсудим в гл. 10. Здесь же мы приведем только обобщенную запись обоих уравнений непрерывности (для электронов и дырок)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - U_n - \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{j}_n = G_n - U_n + \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j}_n, \quad (8.59a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p - \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j}_p. \quad (8.59b)$$

В отсутствии вырождения можно уточнить эти уравнения, используя формулы (8.51a, б):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - U_n - \mu_n n \nabla \cdot \mathbf{E} - \mu_n \epsilon \nabla n + D_n \Delta n, \quad (8.60a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p - \mu_p p \nabla \cdot \mathbf{E} - \mu_p \epsilon \nabla p + D_p \Delta p. \quad (8.60b)$$

В отсутствии электрического поля отсюда следует

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - U_n + D_n \Delta n, \quad (8.61a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p + D_p \Delta p, \quad (8.61b)$$

а для стационарных условий:

$$D_n \Delta n = -G_n + U_n, \quad (8.62a)$$

$$D_p \Delta p = -G_p + U_p. \quad (8.62b)$$

8.9. Теплопроводность

Здесь мы рассматриваем процессы переноса тепла [557], обусловленные температурными градиентами. Поток тепла \mathbf{q} определяется как количество энергии, проходящей в единицу времени через единицу площади в направлении $\hat{\mathbf{q}}$. Тогда

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T. \quad (8.63)$$

Коэффициент пропорциональности κ в этом уравнении называют коэффициентом теплопроводности. В кристаллах направление потока тепла может и не совпадать с направлением температурного градиента. Поэтому в общем случае κ представляет собой тензор второго ранга, но мы в дальнейшем ограничимся для простоты только скалярными κ . Во многих важных случаях оказывается справедливым закон

Видемана–Франца, связывающий теплопроводность с электропроводностью:

$$\kappa = \frac{\pi^3}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \sigma. \quad (8.64)$$

Соответствующее уравнение непрерывности для тепловой энергии Q имеет вид

$$\nabla \cdot \mathbf{q} = -\frac{\partial Q}{\partial t} = -\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + A, \quad (8.65)$$

где ρ — плотность вещества, а C — его теплоемкость. Буквой A здесь обозначен локальный источник (либо сток) тепла (например, внешнее возбуждение). Комбинируя (8.63) и (8.65), мы получим уравнение теплопроводности в виде:

$$\Delta T = \frac{\rho C}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{A}{\kappa}, \quad (8.66)$$

которое в стационарном случае и при отсутствии внешних источников превращается в уравнение Лапласа.

Хаотическое смешение различных изотопов в природных кристаллических материалах приводит к соответствующим нарушениям идеальной периодичности кристаллического вещества. При этом оказывается, что в силу различия масс атомы изотопов рассеивают фононы основной решетки. Интенсивность процессов рассеяния фононов определяет величину теплопроводности (по аналогии с электропроводностью). На графиках (рис. 8.19) сравниваются температурные зависимости теплопроводности кристалла обычного Ge и кристалла германия, обогащенного изотопом ^{74}Ge [558].

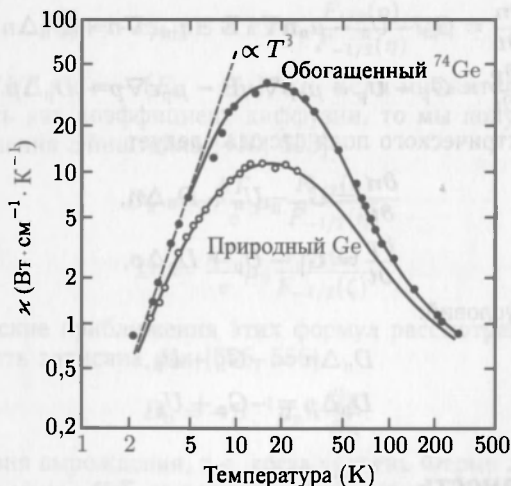


Рис. 8.19. Температурная зависимость теплопроводности Ge. Обогащенный Ge содержит 96% ^{74}Ge , в то время как природный германий представляет собой смесь изотопов: 20% ^{70}Ge , 27% ^{72}Ge , 8% ^{73}Ge , 27% ^{74}Ge и 8% ^{76}Ge . Штриховой линией показана низкотемпературная асимптотика $\kappa \sim T^3$ (закон Дебая) [558]

Последний, как и ожидалось, имеет большую теплопроводность, т.е. меньшее рассеяние. В качестве другого примера приведем здесь результаты работ [559, 560], демонстрирующих, что теплопроводность очищенных от изотопов ^{28}Si тонких пленок на 60% больше, чем у природного кремния при комнатной температуре, но при температуре 100 °C — типичной температуре функционирования микроэлектронных кристаллов — это преимущество снижается до 40% [559, 560].

8.10. Связь переноса заряда и тепла

Обычным проявлением связи между переносом заряда и тепла являются тепловые потоки, обусловленные джоулевым разогревом носителей. Более тонкие термоэлектрические эффекты, однако, позволяют охлаждать определенные объемы в работающих приборах. Соответствующие подробности приведены в [561, 562].

Для анализа проблем связанного переноса заряда и тепла определим сначала эффективное поле $\hat{\mathbf{E}} = \mathbf{E} + \nabla E_F/e$, являющееся градиентом так называемого электрохимического потенциала и суммирующее действие градиента концентрации и электрического поля. При этом для соответствующих потоков можно записать

$$\mathbf{j} = \sigma \hat{\mathbf{E}} - L \nabla T, \quad (8.67)$$

$$\mathbf{q} = M \hat{\mathbf{E}} - N \nabla T, \quad (8.68)$$

где $\hat{\mathbf{E}}$ и ∇T можно назвать стимуляторами токов. С экспериментальной точки зрения, однако, в качестве «стимуляторов» удобнее использовать \mathbf{j} и ∇T , так как эти величины являются измеряемыми, т. е. переписать (8.56) и (8.57) в виде

$$\hat{\mathbf{E}} = \rho \mathbf{j} - S \nabla T, \quad (8.69)$$

$$\mathbf{q} = \Pi \mathbf{j} - \kappa \nabla T, \quad (8.70)$$

где ρ , S и Π — удельное сопротивление, термоэлектрическая мощность и коэффициент Пельтье (энергия, транспортируемая единичным зарядом), соответственно. Ясно, что эти новые коэффициенты связаны с предыдущими элементарными соотношениями

$$\rho = \frac{1}{\sigma}, \quad (8.71a)$$

$$S = -\frac{L}{\sigma}, \quad (8.71b)$$

$$\Pi = \frac{M}{\sigma}, \quad (8.71в)$$

$$\kappa = \frac{ML}{\sigma} - N. \quad (8.71г)$$

8.10.1. Эффект Зеебека. Рассмотрим полупроводниковый образец с температурным градиентом в условиях разомкнутой электрической цепи, т. е. при $\mathbf{j} = 0$. В этой ситуации в полупроводнике возникает поле $\hat{\mathbf{E}} = S \nabla T$, что и называется термоэлектрическим эффектом или эффектом Зеебека. Соответствующее напряжение можно измерить, определив тем самым температуру на одном конце полупроводникового образца, если на другом она известна. Электроны и дырки имеют противоположные по знаку термоэлектрические коэффициенты (см. рис. 8.20). Коэффициент S связывает с коэффициентом Пельтье известная формула термодинамики необратимых процессов

$$S = \frac{\Pi}{T}. \quad (8.72)$$

Используя коэффициент Зеебека, легко определять тип проводимости полупроводников. Если холодный образец заземлен, то знак напряжения на горячем накопечнике паяльника, если его осторожно прижать к поверхности образца, покажет тип проводимости: *n*-тип (*p*-тип) при отрицательном (положительном напряжении). При этом, однако, полупроводник не должен быть нагрет слишком сильно, чтобы избежать доминирования собственной проводимости.

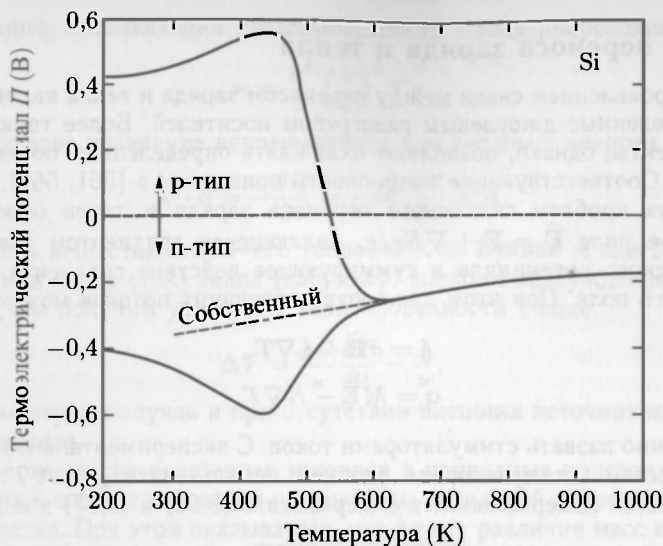


Рис. 8.20. Термоэлектрическая сила Π для p - и n -кремния как функция температуры [563]

8.10.2. Эффект Пельтье. Рассмотрим теперь противоположную ситуацию, когда внешние условия не препятствуют протеканию электрического тока в полупроводниковом образце с температурным градиентом (режим короткого замыкания). Тогда тепловая мощность (изменение тепловой энергии), выделяемая в единице объема, есть

$$P = \mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{E}} - \nabla \cdot \mathbf{q}, \quad (8.73)$$

т. е. складывается из джоулева разогрева и дивергенции теплового потока. Подставив сюда вместо E и q формулы (8.69) и (8.70), получим окончательно

$$P = \frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}}{\sigma} + S \mathbf{j} \cdot \nabla T - \Pi \nabla \cdot \mathbf{q} + \kappa \Delta T. \quad (8.74)$$

Здесь первое слагаемое — джоулев разогрев, а второе — разогрев Томсона. Третье слагаемое возникает (отличное от нуля) только когда существенна генерация либо

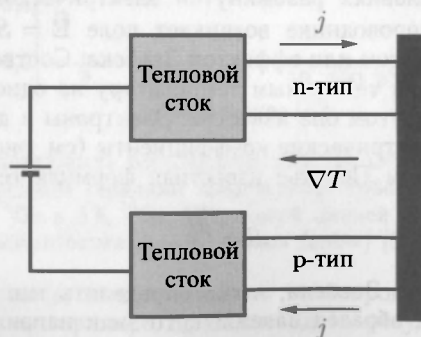


Рис. 8.21. Принцип действия холодильника Пельтье. Тепловые стоки (серые) и холодный переход справа (черный) — металлы, образующие омические контакты с полупроводниками. Направление тока при охлаждении отвечает движению электронов в n -типе справа налево

рекомбинация носителей. Четвертое слагаемое отвечает классической теплопроводности. Наиболее интересным в (8.74) является второе слагаемое. Легко видеть, что томсоновский разогрев может быть отрицательным, т.е. охлаждением, если направления тока и градиента температуры противоположны (для электронов). В случае совпадающих направлений тока и градиента температуры электроны будут нагревать решетку кристалла. Для дырочного полупроводника будет все наоборот — нагрев при несовпадающих направлениях и охлаждение при одинаковых. Этот эффект широко используется в создании термоэлектрических холодильников, принцип действия которых иллюстрирует рис. 8.21. Заметим, что оптимальными для этих приборов являются большие σ , чтобы уменьшить джоулев разогрев, и малые κ для обеспечения больших градиентов температуры.

9 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Механизмы взаимодействия света с полупроводниками важны как для понимания работы фотонных и оптоэлектронных приборов, так и для характеристики свойств полупроводниковых кристаллов.

9.1. Основные спектральные области

При падении света на полупроводник, как и для любого диэлектрического материала, прежде всего рассматриваются отражение, пропускание и поглощение света. Соответствующий отклик полупроводника зависит от энергии фотонов (или длины волны) падающего света. В табл. 9.1 приведены условные границы соответствующих спектральных областей, существующих для полупроводников. Как известно, энергия фотонов и длина волны ¹⁾ связаны соотношением $E = h\nu = hc/\lambda$, т.е.

$$E[\text{МэВ}] = \frac{1240}{\lambda[\text{нм}]} \quad (9.1)$$

Таблица 9.1

Спектральные области электромагнитного излучения, где проявляются оптические свойства полупроводников

Диапазон		Длина волны	Энергия
глубокий УФ	DUV	< 250 нм	> 5 эВ
ультрафиолетовый	УФ, UV	250–400 нм	3–5 эВ
видимый	VIS	400–800 нм	1,6–3 эВ
ближний ИК	ИК, NIR	800 нм–2 мкм	0,6–1,6 эВ
средний ИК	MIR	2–20 мкм	60 МэВ–0,6 эВ
дальний ИК	FIR	20–80 мкм	1,6–60 МэВ
область ТГц	THz	> 80 мкм	< 1,6 МэВ

9.2. Отражение и дифракция (преломление)

Законы отражения и преломления света на плоской границе двух сред с различными показателями преломления выводятся из уравнений Максвелла и соответствующих граничных условий для электрической и магнитной компонент излучения. В дальнейшем мы будем обозначать показатель преломления символом n или n_r .

Схематически процесс отражения и преломления света на плоской границе двух сред с различными показателями преломления $n_1 \neq n_2$ представлен на рис. 9.1. Если

¹⁾ Более точным числовым значением в (9.1) является 1239,84.

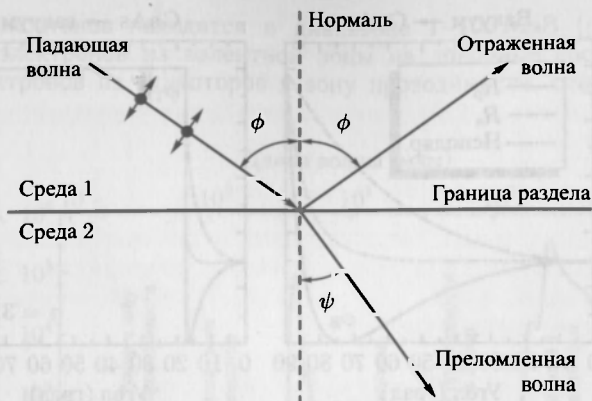


Рис. 9.1. Отражение и преломление электромагнитных волн на границе двух сред «1» и «2», $n_2 > n_1$. Плоскость поляризации определяется нормалью к поверхности и волновым вектором \mathbf{k} света (плоскость падения). Параллельно («р») поляризованная волна (ТМ-волна, вектор электрического поля осциллирует в плоскости падения) показана как «↔»; перпендикулярная («s») поляризация (ТЕ-волна, вектор электрического поля перпендикулярен плоскости), обозначена как «•»

пренебrecь поглощением света, углы падения и преломления связаны между собой законом Снелиуса

$$n_1 \sin \varphi = n_2 \sin \psi. \quad (9.2)$$

Когда волна входит в более плотную среду, угол ее распространения становится ближе к нормали к границе раздела. Когда волна распространяется в менее плотную среду (ситуация, обратная показанной на рис. 9.1), дифрагированная волна возникает только когда угол падения не превышает критического значения, определяемого соотношением

$$\sin \varphi_{TR} = \frac{n_2}{n_1}. \quad (9.3)$$

При больших углах падения происходит так называемое полное внутреннее отражение, т. е. волна остается в более плотной среде. Для границы раздела GaAs–воздух величина этого критического угла $\varphi_{TR} = 17,4^\circ$ довольно мала.

Коэффициент отражения волны зависит от ее поляризации согласно формулам Френеля

$$R_p = \left(\frac{\operatorname{tg}(\varphi - \psi)}{\operatorname{tg}(\varphi + \psi)} \right)^2, \quad (9.4)$$

$$R_s = \left(\frac{\sin(\varphi - \psi)}{\sin(\varphi + \psi)} \right)^2, \quad (9.5)$$

где индексами «р» («s») обозначены параллельно (ТМ) (перпендикулярно (ТЕ)) поляризованные волны. Соответствующие зависимости для границы GaAs–воздух и возможных поляризаций излучения, входящего и выходящего из GaAs, представлены на рис. 9.2.

Когда падающая и преломленная волна оказываются перпендикулярными друг другу, интенсивность отражений р-поляризованной волны, согласно (9.4), оказывается равной нулю, а соответствующий угол падения φ_B при котором

$$\operatorname{tg} \varphi_B = \frac{n_2}{n_1}, \quad (9.6)$$

называется углом Брюстера.

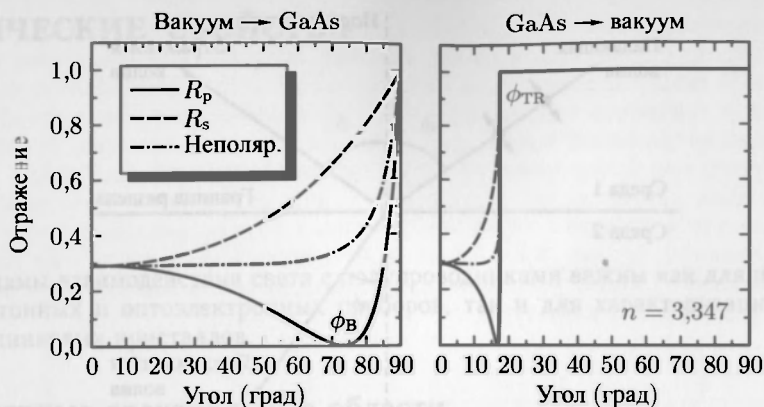


Рис. 9.2. Отражение на границе GaAs/вакуум (близко к ширине запрещенной зоны $n_r = 3,347$) для излучения из вакуума/воздуха (левый рисунок) и из GaAs (правый рисунок) соответственно как функция угла падения и поляризации

Для волн, вертикально падающих из вакуума в более плотную среду с коэффициентом n_r , отражение для обеих поляризаций становится одинаковым, а его относительная интенсивность, т. е. коэффициент отражения, равным

$$R = \left(\frac{n_r - 1}{n_r + 1} \right)^2. \quad (9.7)$$

Для GaAs при нормальном падении $R = 29,2\%$.

9.3. Поглощение

В процессах поглощения энергия переходит от электромагнитного поля в полупроводник. В простейшем случае процесса линейного поглощения, когда вероятность поглощения света пропорциональна интенсивности падающего излучения, падение интенсивности в поглощающей среде экспоненциально (закон Бугера–Ламберта–Бэра [564, 565])¹⁾

$$I(x) = I(0) \exp(-\alpha x), \quad (9.8)$$

здесь α — коэффициент поглощения, его обратную величину α^{-1} называют длиной поглощения. Спектральная зависимость $\alpha(E)$ — спектр поглощения — содержит информацию о возможных процессах поглощения: их энергии, импульсе, правилах отбора угловых моментов и их мощности (силе осциллятора).

На рис. 9.3 приведен типичный спектр поглощения полупроводника. Переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости происходят при энергии излучения несколько большей ширины запрещенной зоны полупроводника. Значения ширины запрещенной зоны для Si, Ge, GaAs, InP, InAs, InSb отвечают инфракрасному (ИК-) диапазону длин волн излучения, в то время как у AlAs, GaP, AlP, InN — видимому диапазону. Ультрафиолетовому диапазону (УФ) отвечают запрещенные зоны GaN, ZnO, а у MnO и AlN они соответствуют глубокому УФ. Кулоновское притяжение электронов и дырок, приводящее к образованию экситонов, проявляется в спектрах поглощения пиками ниже ширины запрещенной зоны. Типичные значения

¹⁾ В [565] коэффициент поглощения μ был определен как $I(d)/I(0) = \mu^d$, то есть $\mu = \exp^{-\alpha}$.

энергий связи экситонов находятся в диапазоне 1–100 МэВ (рис. 9.16). Оптические переходы электронов из валентной зоны на донорные состояния, равно как и переходы электронов из акцепторов в зону проводимости, отвечают поглощению зона–примесь.

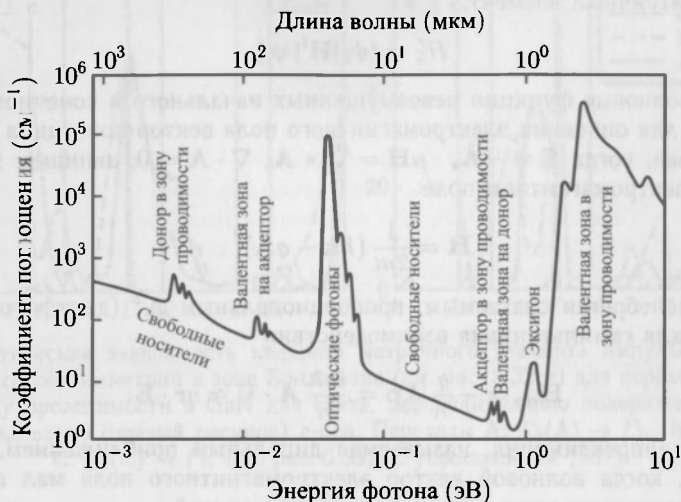


Рис. 9.3. Схематичный спектр поглощения типичного полупроводника [566]

В диапазоне 10–100 МэВ взаимодействие с инфракрасно-активными колебаниями решетки (фононами) также приводит к поглощению излучения. Поглощение света в дальнем инфракрасном диапазоне обусловлено электронными переходами с примесных уровней в ближайшую зону (с доноров в зону проводимости и из валентной зоны на акцепторы). Слабо меняющаяся фоновая компонента спектра поглощения обусловлена поглощением на свободных носителях.

С учетом поглощения выражение (9.7) для коэффициента отражения модифицируется с использованием комплексного коэффициента преломления $n^* = n_r + i\kappa$, в

$$R = \left(\frac{1 - n^*}{1 + n^*} \right)^2 = \frac{(n_r - 1)^2 + \kappa^2}{(n_r + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (9.9)$$

Константа поглощения κ связана с коэффициентом поглощения плоской волны (затухание \mathbf{E}^2) соотношением

$$\alpha = 2 \frac{\omega}{c} \kappa = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa = 2k\kappa, \quad (9.10)$$

здесь k и λ означают соответствующие величины в вакууме.

9.4. Электрон-фотонное взаимодействие

Согласно квантовой механике, процессы поглощения света обусловлены взаимодействием электронов с фотонами. Оно описывается в рамках так называемой временной теории возмущений. Если оператор возмущения электромагнитного поля ($\mathbf{H}_{\text{ем}}$) есть оператор взаимодействия электрона с электромагнитным полем, то вероятность перехода w_{fi} в единицу времени электрона между невозмущенным начальным $|i\rangle$ и конечным $|f\rangle$ состояниями определяется так называемым «золотым

правилом Ферми*

$$\omega_{fi}(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (9.11)$$

где $\hbar\omega$ — энергия фотона, E_i (E_f) — энергия начального и конечного состояний электрона, H'_i — матричный элемент.

$$H'_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{H}' | \psi_i \rangle, \quad (9.12)$$

где ψ_i (ψ_f) — волновые функции невозмущенных начального и конечного состояний.

Используя для описания электромагнитного поля вектор-потенциал \mathbf{A} в кулоновской калибровке, когда $\mathbf{E} = -\dot{\mathbf{A}}$, $\mu\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, запишем гамильтониан электрона в электромагнитном поле

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} (\hbar\mathbf{k} - q\mathbf{A})^2. \quad (9.13)$$

Откуда, пренебрегая слагаемым, пропорциональным \mathbf{A}^2 (двухфотонные процессы), получим для гамильтониана взаимодействия

$$\mathbf{H}_{em} = -\frac{q}{m} \mathbf{A} \mathbf{p} = \frac{iq\hbar}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla \approx q\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}. \quad (9.14)$$

Последняя аппроксимация, называемая дипольным приближением, справедлива для ситуации, когда волновой вектор электромагнитного поля мал по сравнению с волновыми векторами электронных волновых функций.

Чтобы рассчитать диэлектрическую функцию полупроводника по его зонной структуре, предположим, что \mathbf{A} достаточно мало для того, чтобы использовать золотое правило (9.11). Тогда вероятность перехода R для темпа поглощения фотонов с энергией $\hbar\omega$ дается формулой¹⁾

$$R(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \int \int_{\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v} |\langle c | \mathbf{H}_{em} | v \rangle|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) - \hbar\omega) d^3\mathbf{k}_c d^3\mathbf{k}_v, \quad (9.15)$$

где $|c\rangle$ и $|v\rangle$ — блоховские функции зоны проводимости и валентной зоны, определяемые формулами (6.39, б).

Запишем вектор потенциал $\mathbf{A} = A\hat{\mathbf{e}}$, где $\hat{\mathbf{e}}$ — единичный вектор, параллельный \mathbf{A} , а амплитуда A связана с амплитудой электрического поля \mathcal{E} соотношением

$$A = -\frac{\mathcal{E}}{2\omega} [\exp(i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)) + \exp(-i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t))]. \quad (9.16)$$

В дипольном приближении, пренебрегая в условии сохранения импульса $\mathbf{q} + \mathbf{k}_v = \mathbf{k}_c$ волновым вектором \mathbf{q} световой волны, будем иметь $\mathbf{k}_v = \mathbf{k}_c$. Тогда квадрат матричного элемента записывается как

$$|\langle c | \mathbf{H}_{em} | v \rangle|^2 = \frac{e^2 |A|^2}{m^2} |\langle c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2, \quad (9.17)$$

где

$$|\langle c | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | v \rangle|^2 = \frac{1}{3} |\mathbf{p}_{cv}|^2 = M^2, \quad (9.18)$$

¹⁾ Здесь мы предполагаем, что состояния валентной зоны заполнены, а состояния зоны проводимости пусты. В противоположном случае пустых состояний валентной зоны и заполненных зоны проводимости это выражение даст нам темп стимулированной эмиссии фотонов.

а матричный элемент импульса дается формулой (6.38). В расчетах часто пренебрегают зависимостью от \mathbf{k} матричного элемента $|\mathbf{p}_{cv}|^2$, которая для GaN приведена на рис. 9.4 для направлений высокой симметрии бриллюэновской зоны.

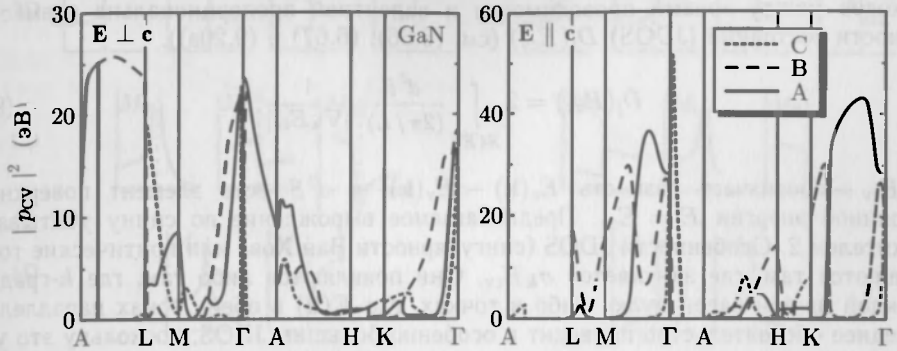


Рис. 9.4. Теоретическая зависимость квадрата матричного элемента импульса $|\mathbf{p}_{cv}|^2$ вдоль направлений высокой симметрии в зоне Бриллюэна (см. рис. 3.32, г) для переходов из валентной зоны в зону проводимости в GaN для света, перпендикулярно поляризованного (левый рисунок) и параллельно (правый рисунок) c -оси. Переходы A: $\Gamma_9(A) \rightarrow \Gamma_{7c}$, B: $\Gamma_7(B) \rightarrow \Gamma_{7c}$, C: $\Gamma_7(C) \rightarrow \Gamma_{7c}$ (ср. рис. 6.33). С упрощениями [567]

При этом вероятность перехода выражается через амплитуду электрического поля $\epsilon(\omega)$ следующим образом:

$$R(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \left| \frac{\epsilon(\omega)}{2} \right|^2 |\mathbf{p}_{cv}|^2 \int_{\mathbf{k}} \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) d^3\mathbf{k}. \quad (9.19)$$

Если интегрирование по \mathbf{k} ограничено значениями, отвечающими единичному объему кристалла, мощность, теряемая электрическим полем в единичном объеме, есть $R\hbar\omega$, а диэлектрическая функция $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$ имеет вид

$$\epsilon_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 |\mathbf{p}_{cv}|^2 \int_{\mathbf{k}} \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega) d^3\mathbf{k}, \quad (9.20a)$$

$$\epsilon_r = 1 + \int_{\mathbf{k}} \frac{e^2}{\epsilon_0 m \omega_{cv}^2} \frac{2|\mathbf{p}_{cv}|^2}{m \hbar \omega_{cv}} \frac{1}{1 - \omega^2/\omega_{cv}^2} d^3\mathbf{k} \quad (9.20b)$$

с $\hbar\omega_{cv} = E_c(k) - E_v(k)$. Отметим, что последняя формула (9.20b) получена с использованием соотношений Крамерса–Кронига¹⁾ (см. приложение С).

Сравнение с формулой (D.7) дает выражение для силы осциллятора поглощения зона–зона

$$f = \frac{e^2}{\epsilon_0 m \omega_{cv}^2} \frac{2|\mathbf{p}_{cv}|^2}{m \hbar \omega_{cv}}, \quad (9.21)$$

где

$$N_{cv} = \frac{2|\mathbf{p}_{cv}|^2}{m \hbar \omega_{cv}} \quad (9.22)$$

отвечает классическому числу осцилляторов с резонансной частотой ω_{cv} .

¹⁾ Действительная и мнимая части диэлектрической функции любого материала связаны между собой соотношениями Крамерса–Кронига.

9.5. Переходы зона–зона

9.5.1. Связанная плотность состояний. Мощность резонансных оптических переходов между зонами проводимости и валентной пропорциональна совместной плотности состояний (JDOS) $D_j(E_{cv})$ (см. (6.66), (6.67) и (9.20a)).

$$D_j(E_{cv}) = 2 \int_{S(\bar{E})} \frac{d^2 S}{(2\pi/L)^3} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_{cv}|}, \quad (9.23)$$

где E_{cv} — обозначает разность $E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$, а $d^2 S$ есть элемент поверхности постоянной энергии $E = E_{cv}$. Предполагаемое вырождение по спину учитывается множителем 2. Особенности JDOS (сингулярности Ван Хова или критические точки) появляются там, где зануляется $\sigma_{\mathbf{k}} E_{cv}$. Они появляются либо там, где \mathbf{k} -градиент в каждой из зон равен нулю, либо в точках, где $E(\mathbf{k})$ в обеих зонах параллельны. Последнее обстоятельство приводит к особенно большим JDOS, поскольку это условие выполняется в достаточно большом числе точек \mathbf{k} -пространства.

В общем (трехмерном) случае энергетическую дисперсию вблизи таких трехмерных критических точек (выбранных за точку отсчета $\mathbf{k} = 0$) можно записать как

$$E(\mathbf{k}) = E(0) + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z}. \quad (9.24)$$

Эти особенности классифицируются как M_0 , M_1 , M_2 и M_3 с индексом, отвечающим числу различных эффективных масс m_i в (9.24), которые могут быть и отрицательные. $M_0(M_3)$ отвечают минимумам (максимумам) расстояния между зонами, а M_1 и M_2 отвечают седловым точкам.

Для двумерного \mathbf{k} -пространства существуют три критические точки: M_0 , M_1 и M_2 (минимум, седловая точка и максимум соответственно). В одномерном случае существуют только две критические точки (минимум и максимум). Типичные функциональные зависимости JDOS в критических точках приведены в табл. 9.2, а результирующая форма диэлектрической функции приведена на рис. 9.5.

Таблица 9.2

Функциональная зависимость совместной плотности состояний для критических точек зоны Бриллюэна в 3-х, 2-х и одномерных системах. E_0 обозначает энергию (расстояние между зонами) в критических точках, C — постоянная величина. Тип критических точек: min — минимум; saddle — седловая точка; max — максимум

Размерность		Тип	D_j при $E < E_0$	D_j при $E > E_0$
3D	M_0	min	0	$\sqrt{E_0 - E}$
	M_1	saddle	$C - \sqrt{E_0 - E}$	C
	M_2	saddle	C	$C - \sqrt{E_0 - E}$
	M_3	max	$\sqrt{E_0 - E}$	0
2D	M_0	min	0	C
	M_1	saddle	$-\ln(E_0 - E)$	$-\ln(E_0 - E)$
	M_2	max	C	0
1D	M_0	min	0	$\sqrt{E_0 - E}$
	M_1	max	$\sqrt{E_0 - E}$	0

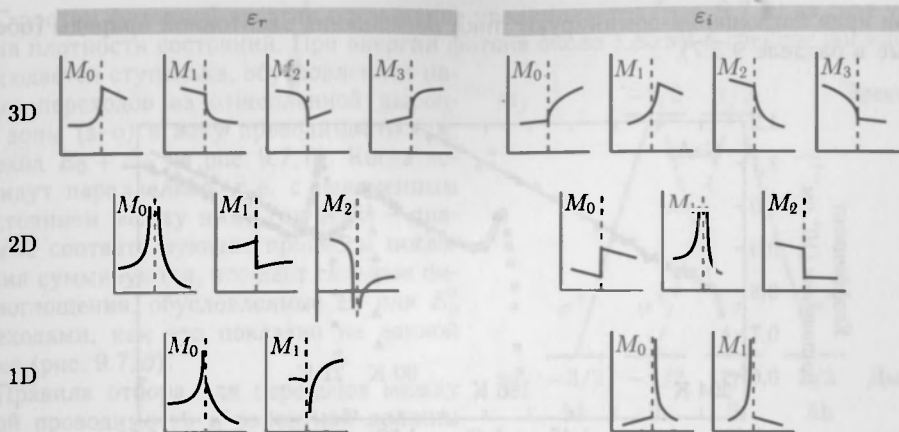


Рис. 9.5. Форма действительной (слева) и мнимой (справа) частей диэлектрической функции в окрестности критических точек в 3-х, 2-х и одномерных системах, приведенных в табл. 9.2. Штриховые линии указывают энергетическое положение критических точек E_0 . С упрощениями [568]

9.5.2. Прямые переходы. На рис. 9.6 показаны возможные переходы между состояниями краев зон в Γ -точке. Сохранение импульса требует почти вертикальных переходов на диаграмме $E(\mathbf{k})$, поскольку длина волнового вектора $k = 2\pi/\lambda$ меньше масштаба бриллюэновской зоны $|k| \leq \pi/a_0$. Отношение длины этих векторов $\sim 2a_0/\lambda$ для излучения ближнего ИК-диапазона порядка 10^{-3} .

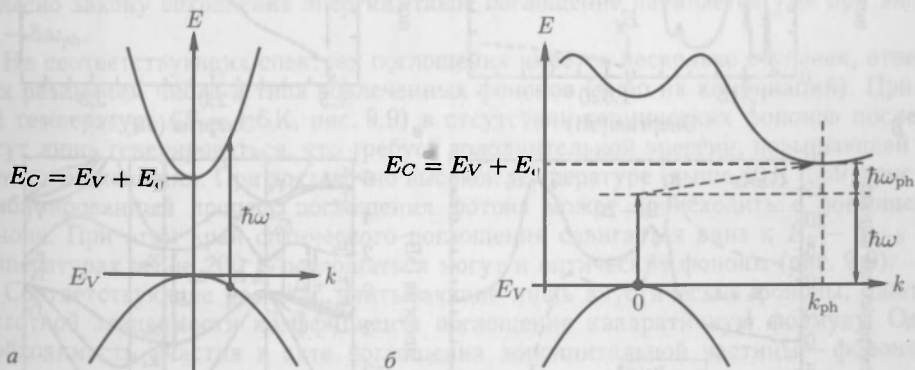


Рис. 9.6. Прямые (а) и непрямые (б) оптические переходы между зоной проводимости и валентной зоной. Энергия фотона $\hbar\omega$. В непрямом переходе участвует фотон с энергией $\hbar\omega_{ph}$ и волновым вектором k_{ph}

Для параболических зон, т. е. зон, описываемых энергонезависимыми эффективными массами, коэффициент поглощения в окрестности такой критической точки типа M_0 описывается формулой

$$\alpha \propto \sqrt{E - E_g}. \quad (9.25)$$

Спектр поглощения GaAs, показанный на рис. 9.7, а для близких к ширине запрещенной зоны фотонных энергий, демонстрирует быстрое нарастание поглощения, типичное для прямозонных полупроводников. Однако при низких температурах

вблизи края поглощения доминируют пики поглощения экситонной природы (обсуждаемые в разделе 9.5.7).

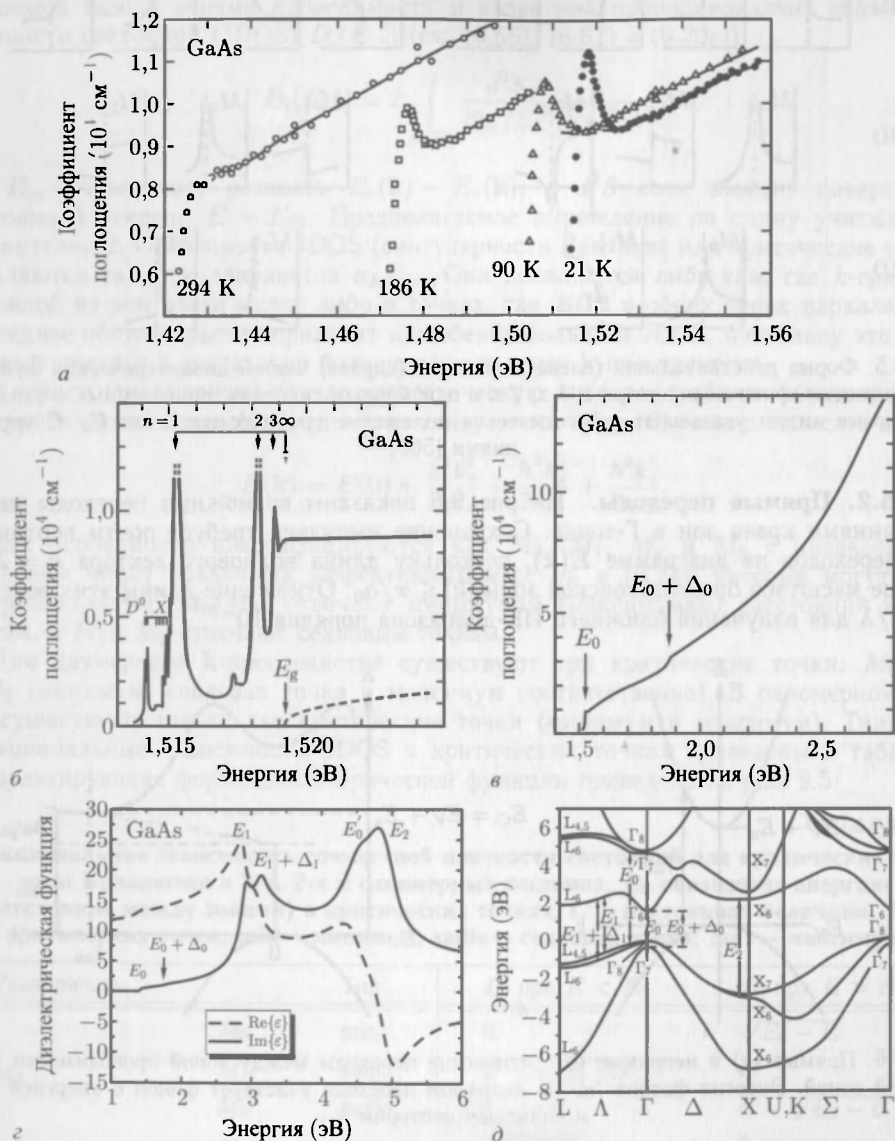


Рис. 9.7. а — поглощение в GaAs вблизи края запрещенной зоны при различных температурах. С упрощениями [571]. б — спектр поглощения с высоким разрешением сверхчистого GaAs при $T = 1,2 \text{ K}$ в экситонной области. Штриховая линия — теория без учета экситонных корреляций [572]. в — спектр поглощения GaAs при $T = 21 \text{ K}$ в окрестности запрещенной зоны [571]. г — комплексная диэлектрическая функция GaAs при $T = 300 \text{ K}$, штриховая (сплошная) линия — действительная (мнимая) часть диэлектрической постоянной. Обозначение пиков в соответствии с переходами на рис. д. д — зонная структура GaAs. Указаны переходы через запрещенную зону (E_0) и высшие переходы ($E_0 + \Delta_0$, E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E'_0 и E_2)

С ростом фотонной энергии поглощение увеличивается (рис. 9.7, в) за счет увеличения плотности состояний. При энергии фотона около 1,85 эВ в спектре поглощения наблюдается ступенька, обусловленная началом переходов из отщепленной дырочной зоны (s - o) в зону проводимости (см. переход $E_0 + \Delta_0$ на рис. 9.7, д). Когда зоны идут параллельно, т.е. с неизменным расстоянием между ними, на $E(k)$ — диаграмме соответствующие процессы поглощения суммируются, что дает сильные пики поглощения, обусловленные E_1 или E'_0 переходами, как это показано на зонной схеме (рис. 9.7, д).

Правила отбора для переходов между зонной проводимости и валентной должны также учитывать угловые моменты и спин волновых функций. Оптические переходы в случае круговой поляризации показаны на рис. 9.8. Снятие энергетического вырождения этих состояний происходит, например, за счет магнитного поля или пространственного ограничения.

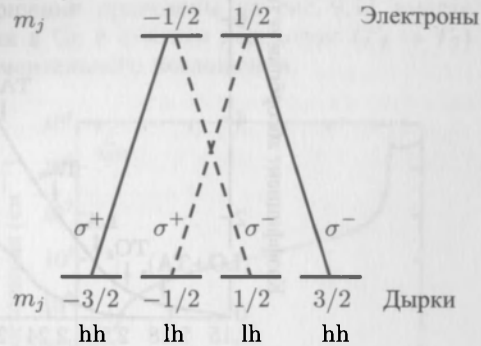


Рис. 9.8. Оптические правила отбора для переходов зона-зона в объемном материале

9.5.3. Непрямые переходы. В полупроводниках с непрямой зонной структурой недостающий импульс k , разделяющий экстремумы зон проводимости и валентной для реализации оптического перехода может быть добавлен какой-либо второй частицей. В роли этой дополнительной частицы часто оказывается квант колебания решетки — фонон, энергию которого также необходимо учитывать. Поэтому, согласно закону сохранения энергии, такое поглощение начинается уже при энергии $E_g - \hbar\omega_{ph}$.

На соответствующих спектрах поглощения имеется несколько ступенек, отвечающих различиям числа и типа вовлеченных фононов (либо их комбинаций). При низкой температуре ($T = 1,6$ К, рис. 9.9) в отсутствии термических фононов последние могут лишь генерироваться, что требует дополнительной энергии, повышающей край спектра поглощения. При достаточно высокой температуре (выше 40 К [569], рис. 9.9) комбинированный процесс поглощения фотона может происходить с поглощением фонона. При этом край оптического поглощения сдвигается вниз к $E_g - \hbar\omega_{ph}$. При температурах выше 200 К поглощаться могут и оптические фононы (рис. 9.9).

Соответствующие расчеты, учитывающие лишь акустические фононы, дают для частотной зависимости коэффициента поглощения квадратичную формулу. Однако необходимость участия в акте поглощения дополнительной частицы — фонона, существенно уменьшает вероятность такого процесса поглощения света, так что его интенсивность на частоте, отвечающей ширине запрещенной зоны в непрямозонных полупроводниках, на три порядка меньше, чем в прямозонных:

$$\alpha \propto (E - E_g - \hbar\omega_{ph})^2. \quad (9.26)$$

Одиннадцатипараметрическая формула, включающая совокупность слагаемых типа (9.26), описывает спектр поглощения кремния (при $T = 300$) в видимом диапазоне с точностью до нескольких процентов [573]. Экспериментальные частотные зависимости коэффициента поглощения вблизи его длинноволнового края для Si и GaP приведены на рис. 9.9, 9.10, а. Их довольно сложная форма (отличающаяся от (9.26)) обусловлена суммированием процессов с участием различных типов решеточных колебаний.

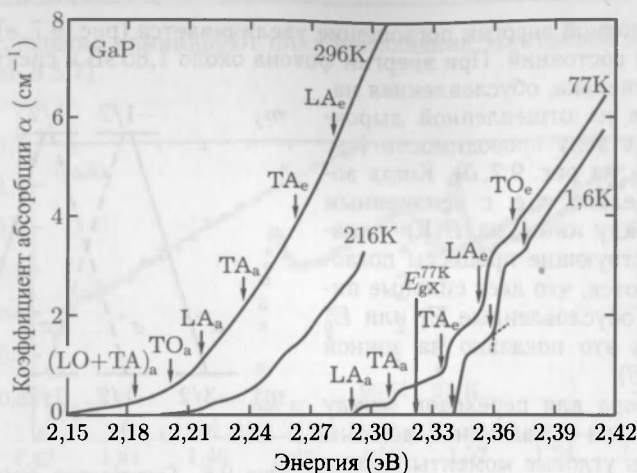


Рис. 9.9. Край поглощения GaP при различных температурах. Индексы «е» («а») указывают на испускание (поглощение) фонона в процессе оптического поглощения. Указана теоретическая величина экситонной щели E_{gX} при $T = 77\text{ K}$ [569]

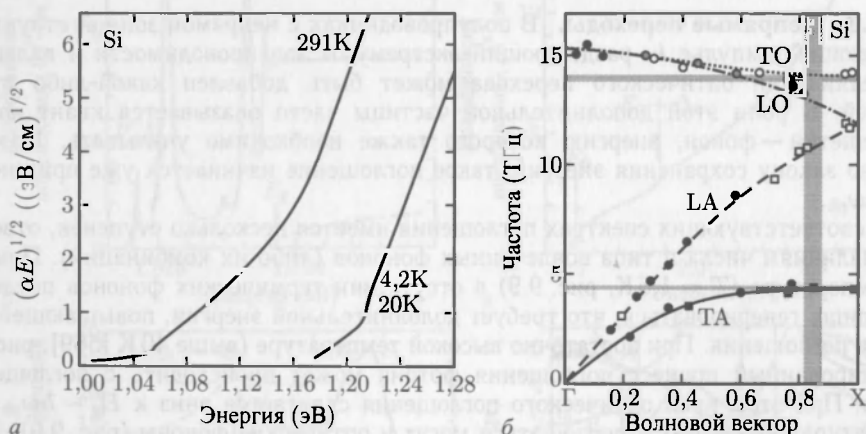


Рис. 9.10. *а* — край поглощения в кремнии при двух различных температурах. С упрощением из [575]. *б* — энергии фононов в кремнии вдоль [001], полученные из экспериментов по рассеянию нейтронов: штриховая линия — не идентифицирован, сплошная линия — ТА, штриховая — LA, штрихпунктирная — LO, точки — ТО. Вертикальная серая полоса указывает положение минимумов зоны проводимости. Горизонтальная серая полоса соответствует энергии фононов, наблюдаемых на краю непрямого оптического поглощения. Площадь пересечения серых полос соответствует одновременному вкладу ТО- и ТА-фононов. С упрощением из [576]

В соответствии с (9.26) график $\sqrt{\alpha}$ от энергии выйдет прямой линией (закон Макфейна–Робертса [574]) вне спектральной области фононных эффектов. Определенные по форме края поглощения энергии участвующих фононов [575] отвечают ТО- и ТА-фононам. Закон сохранения импульса в поглощении света могут также обеспечивать примесное и электрон-электронное рассеяния.

Разумеется, в непрямых полупроводниках, тем не менее, возможны и прямые оптические переходы между валентной зоной и зоной проводимости в Γ -точке. Этим

переходам, однако, отвечает энергия, значительно большая, чем ширина запрещенной зоны. Например, для Si эта величина равна 3,4 эВ при $E_g = 1,12$ эВ (см. рис. 6.5, а). Схемы обоих обсуждаемых процессов поглощения приведены на рис. 9.11 вместе с экспериментальными спектрами поглощения в Ge с прямым переходом ($\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$) на 0,89 эВ, что на 0,136 эВ выше края фундаментального поглощения.

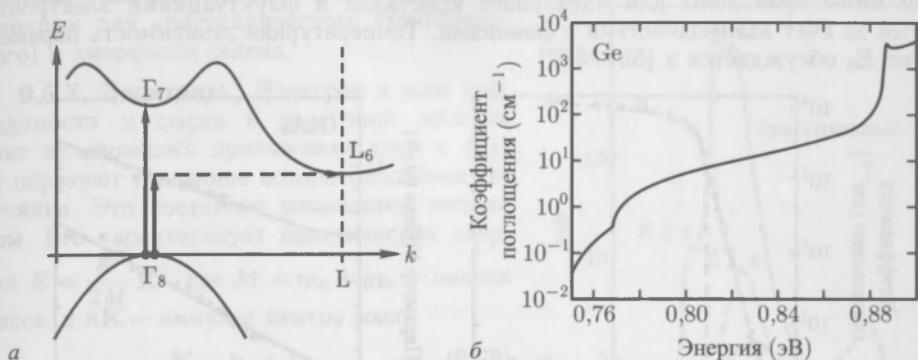


Рис. 9.11. а — схема не прямых и прямых оптических переходов из потолка валентной зоны Ge. Вертикальные сплошные линии отвечают фотонам, горизонтальная штриховая — участию дополнительного фонона. б — экспериментальный спектр поглощения Ge ($T = 20$ K). С упрощениями [575]

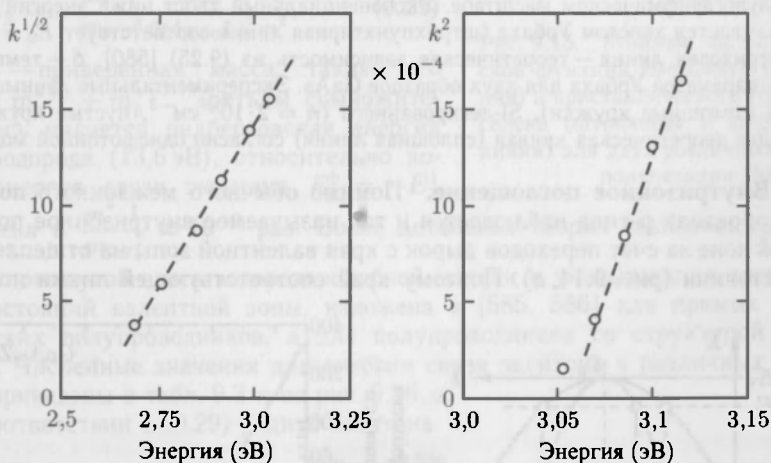


Рис. 9.12. Поглощение в BaTiO₃ при комнатной температуре. Кружки — экспериментальные данные из [578], аппроксимирующие штриховые линии $\sim E^2$ и $\sim E^{1/2}$ соответственно

На рис. 9.12 показан край поглощения в BaTiO₃. Здесь можно видеть край слабого непрямого поглощения $\sim E^2$ при $E_i = 2,66$ эВ и прямые переходы $\sim E^{1/2}$ при $E_d = 3,05$ эВ. Эти переходы, вероятно, отвечают электронным переходам из точек M (непрямой переход) и Γ (прямой переход) валентной зоны (см. раздел (6.3.9)).

9.5.4. Хвосты Урбаха. Вместо идеальной зависимости $(E - E_g)^{1/2}$ для прямого поглощения у края запрещенной зоны часто наблюдаются экспоненциальные «хвосты» (см. рис. 9.13). Они называются хвостами Урбаха [579] и аппроксимируются

формулой

$$\alpha(E) = \alpha_g \exp\left(\frac{E - E_g}{E_0}\right), \quad (9.27)$$

где так называемый параметр Урбаха E_0 определяет протяженность хвостов, обусловленных нарушениями кристаллической структуры, например, дефектами либо легирующими примесями, генерирующими локальные электронные состояния с энергиями ниже края зоны для идеального кристалла и флуктуациями электронных энергий за счет взаимодействия с фононами. Температурная зависимость параметра Урбаха E_0 обсуждается в [581, 582].

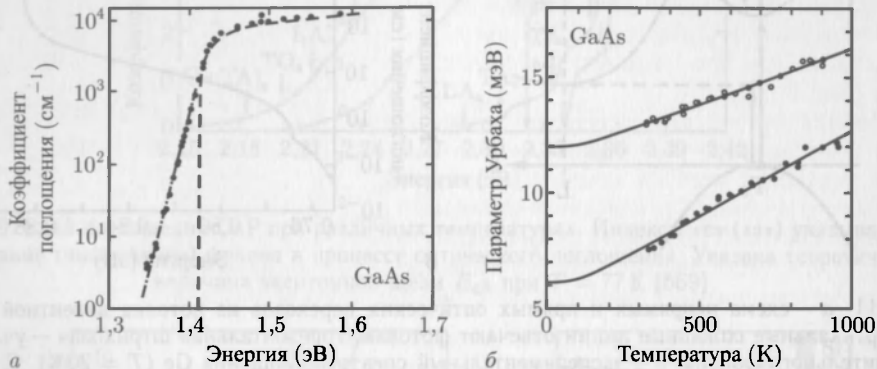


Рис. 9.13. *a* — экспериментальные спектры поглощения (кружки) GaAs при комнатной температуре в полулогарифмическом масштабе. Экспоненциальный хвост ниже энергии запрещенной зоны называется хвостом Урбаха (штрихпунктирная линия соответствует $E_0 = 10,3$ МэВ) в (9.27). Штриховая линия — теоретическая зависимость из (9.25) [580]. *б* — температурная зависимость параметра Урбаха для двух образцов GaAs. Экспериментальные данные для нелегированного (сплошные кружки), Si-легированного ($n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, пустые кружки) GaAs и согласующая теоретическая кривая (сплошная линия) согласно однофотонной модели [581]

9.5.5. Внутрizonное поглощение. Помимо обычного межзонного поглощения фотонов в образцах р-типа наблюдается и так называемое внутрizonное поглощение в валентной зоне за счет переходов дырок с края валентной зоны на отщепленные дырочные состояния (рис. 9.14, *a*). Поэтому край соответствующей линии поглощения

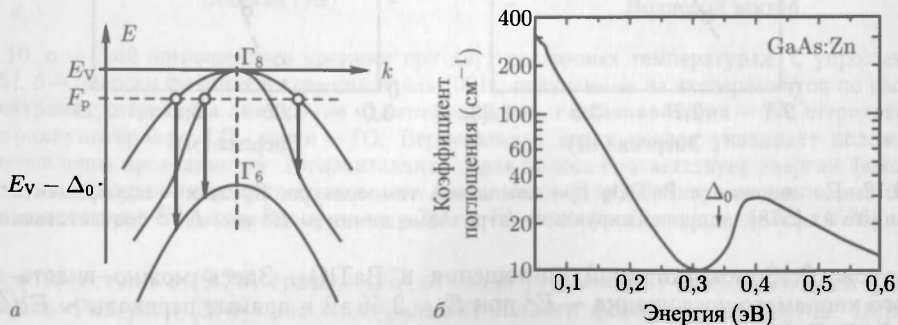


Рис. 9.14. *a* — схема оптических переходов внутри валентной зоны. Дырки, стартующие с квазиуровня Ферми, показаны пустыми кружками; переходы слева направо: « $hh \rightarrow s-o$ », « $lh \rightarrow s-o$ » и « $hh \rightarrow lh$ ». *б* — экспериментальный спектр поглощения GaAs:Zn с $p = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T = 84 \text{ К}$. Поглощение при энергии большей энергии расщепления Δ_0 обусловлено $hh/lh \rightarrow s-o$ процессами [583]

близок к величине расщепления Δ_0 , как показано на рис. 9.14, б для поглощения в GaAs:Zn p-типа. При этом возможны и переходы $hh \rightarrow lh$.

9.5.6. Аморфные полупроводники. В аморфных полупроводниках резкие особенности диэлектрической функции, обусловленные наличием критических точек в зонном спектре, смазываются. В качестве примера на рис. 9.15 приведены спектры мнимой части диэлектрической функции для кристаллического (тригонального) и аморфного селена.

9.5.7. Экситоны. Электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне за счет кулоновского притяжения друг к другу образуют связанное водородоподобное состояние. Это состояние называется экситоном. Его характеризует кинетическая энергия $E = \frac{\hbar^2}{2M} K^2$, где $M = m_e + m_h$ — полная масса, а $\hbar K$ — импульс центра масс

$$K = k_e + k_h. \quad (9.28)$$

Относительное движение электрона и дырки описывается водородоподобной моделью, что дает $E_n \sim n^{-2}$, $n \geq 1$:

$$E_X^n = -\frac{m_r^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} \frac{1}{n^2}, \quad (9.29)$$

где m_r^* — приведенная масса, такая, что $m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$. Третьим сомножителем здесь является ридберговская энергия атома водорода (13,6 эВ), относительно которой энергия связи экситона $E_X^b = -E_X^1$ уменьшена в $\frac{m_r^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \approx 10^{-3}$ раз. Более детальная теория экситона, выходящая за

рамки упомянутой здесь водородоподобной модели и учитывающая сложную структуру состояний валентной зоны, изложена в [585, 586] для прямых и не прямых кубических полупроводников, а для полупроводников со структурой вюртцита — в [587]. Численные значения для энергии связи экситона в различных полупроводниках приведены в табл. 9.3 и на рис. 9.16, а.

В соответствии с (9.29) радиус экситона

$$r_X^n = n^2 \frac{m_0}{m_r^*} \epsilon_r a_B, \quad (9.30)$$

где $a_B = 0,053$ нм — боровский радиус¹⁾ атома водорода. Следовательно, радиус экситона значительно превышает эту величину и составляет, например, для GaAs $a_x = r_X^1 = 14,6$ нм и около 2 нм в ZnO. Движение экситона в кристалле характеризуется импульсом центра масс. Полная энергия (см. рис. 9.16, б)

$$E = E_g - E_X^n + \frac{\hbar^2}{2M} K^2. \quad (9.31)$$



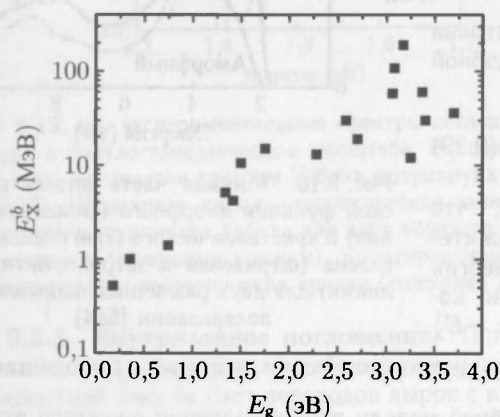
Рис. 9.15. Мнимая часть диэлектрической функции аморфного (сплошная линия) и кристаллического (тригонального) селена (штриховая и штрихпунктирная линии) для двух различных направлений поляризации [584]

¹⁾ Сравните с (7.25): электрон, связанный на доноре, может рассматриваться как экситон с дыркой бесконечно большой массы.

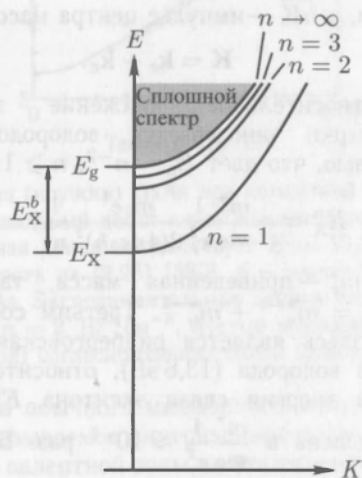
Таблица 9.3

Энергия связи экситона (E_X^b) и биэкситона (E_{XX}^b) (см. раздел 9.5.11) в различных полупроводниках (объемных). Значения для квантовой ямы (QW) 10 нм GaAs/15 нм Al_{0,3}Ga_{0,7}As из [588]

Материал	E_X^b (МэВ)	E_{XX}^b (МэВ)	E_{XX}^b / E_X^b
GaAs	4,2		
GaAs QW	9,2	2,0	0,22
ZnSe	17	3,5	0,21
GaN	25	5,6	0,22
CdS	27	5,4	0,20
ZnS	37	8,0	0,22
ZnO	59	15	0,25



а



б

Рис. 9.16. а — энергия связи экситонов в зависимости от ширины запрещенной зоны полупроводников. б — дисперсия экситонных уровней энергии. K -вектор относится к движению центра масс

Сила осциллятора экситонных состояний спадает как n^{-3} . Пики экситонного поглощения заметны на рис. 9.7, а для GaAs при низких температурах. С учетом пространственных неоднородностей обычно различимым является только переход с индексом $n = 1$. Однако при специальных условиях различимыми становятся и другие элементы ридберговской серии (например, $n = 2, 3$ на рис. 9.7, б).

Впервые понятие экситона было предложено для описания поглощения в SiO₂ [589]. Так называемая желтая серия ($J = 1/2$) спектра поглощения SiO₂ показана на рис. 9.17. Особенностью этого материала является то, что в нем волновые функции обеих зон имеют одинаковый s -характер. Следовательно, в нем запрещены обычные (однофотонные) оптические переходы (в том числе и возбуждение $1s$ -состояния экситона), а возможно лишь двухфотонное поглощение света с возбуждением s - (и d -) состояний.

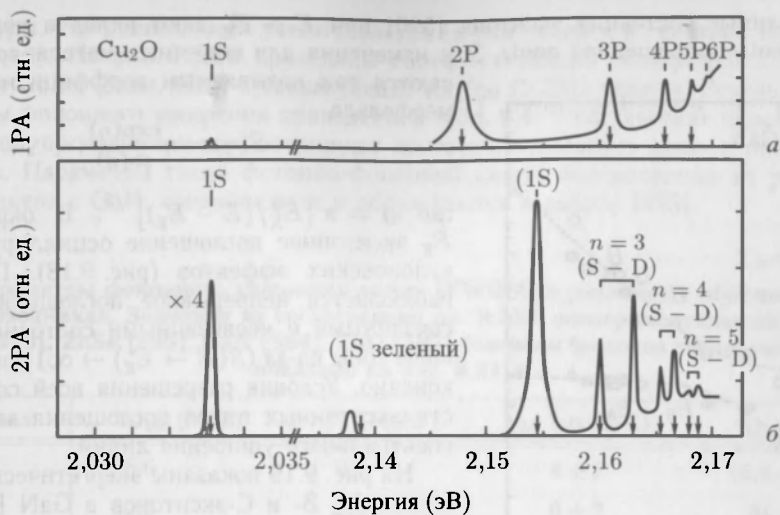


Рис. 9.17. Однофотонный (верхний) и двухфотонный (нижний) спектры поглощения Cu_2O при $T = 4,2 \text{ K}$. Стрелки указывают теоретическое положение пиков [592]

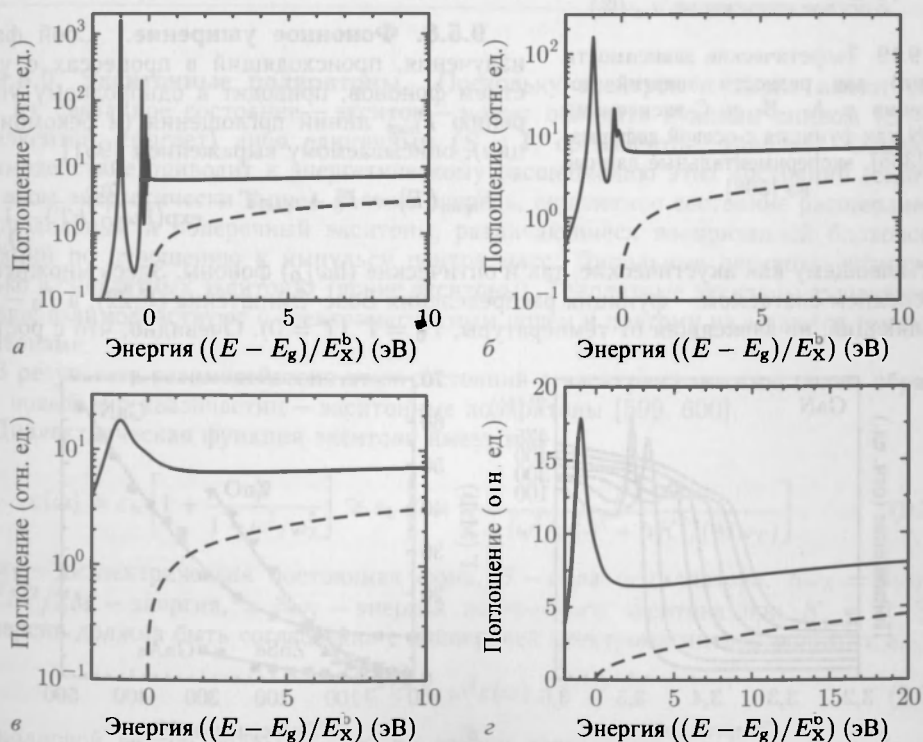


Рис. 9.18. Особенности края поглощения в прямозонных полупроводниках за счет экситонов при различных типах спектрального уширения Лоренца ($\sim (E^2 + \Gamma^2/4)^{-1}$), а — $\Gamma = 0,01 E_{\text{X}}^{\text{b}}$, б — $\Gamma = 0,1 E_{\text{X}}^{\text{b}}$, в — $\Gamma = E_{\text{X}}^{\text{b}}$. г — (в) в линейной шкале. Штриховые линии — поглощение электронно-дырочной плазмы в соответствии с (9.25)

Несвязанные состояния экситона [590] при $E > E_g$ дают вклад в поглощение выше ширины запрещенной зоны. Эти изменения для объемных материалов описываются так называемым коэффициентом Зоммерфельда

$$S(\eta) = \eta \frac{\exp(\eta)}{\sinh(\eta)}, \quad (9.32)$$

где $\eta = \pi [E_X^b / (E - E_g)]^{1/2}$. В окрестности E_g экситонное поглощение осциллирует из-за кулоновских эффектов (рис. 9.18). При этом наблюдается непрерывное поглощение между связанными и несвязанными состояниями. На краю зоны из-за $(S(E \rightarrow E_g) \rightarrow \infty)$ поглощение конечно. Условия разрешения всей совокупности экситонных пиков поглощения зависят от спектрального уширения линий.

На рис. 9.19 показаны энергетические положения А-, В- и С-экситонов в GaN [365], демонстрирующие изменения структуры валентных зон от механических напряжений полупроводника.

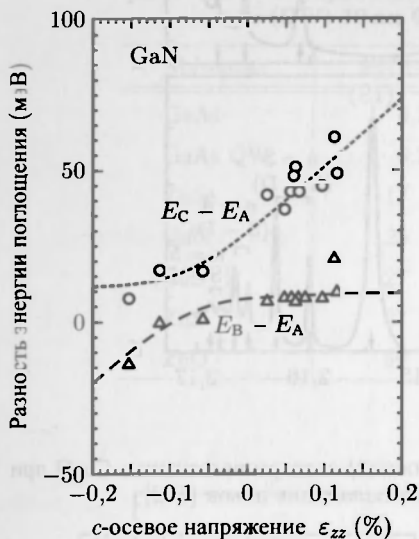


Рис. 9.19. Теоретические зависимости (линии) для разности энергий поглощения с А-, В- и С-экситонами в GaN как функция с-осевой деформации [365], экспериментальные данные из [598]

9.5.8. Фононное уширение. Сбой фазы излучения, происходящий в процессах с участием фононов, приводит к однородному уширению Γ_{hom} линий поглощения (и рекомбинации), описываемому выражением [951]

$$\Gamma_{\text{hom}}(T) = \Gamma_0 + \gamma_{\text{AC}} T + \frac{\gamma_{\text{LO}}}{\exp(\hbar\omega_{\text{LO}}/kT) - 1}, \quad (9.33)$$

учитывающему как акустические, так и оптические ($\hbar\omega_{\text{LO}}$) фононы. Здесь множитель в последнем слагаемом — функция распределения Бозе–Эйнштейна (Е.22), а Γ_0 — составляющая, не зависящая от температуры, $\Gamma_0 = \Gamma(T = 0)$. Очевидно, что с ростом

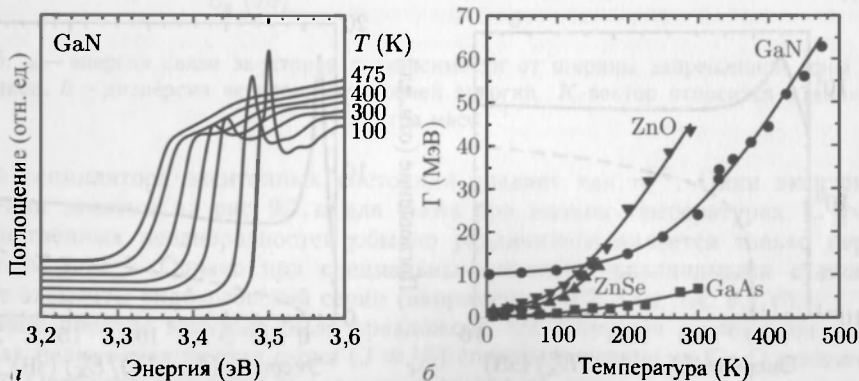


Рис. 9.20. а — спектры поглощения объемного GaN, эпитаксиальный слой толщиной 0,38 мкм на сапфире при различных температурах: $T = 100, 200, 300, 350, 400, 450$ и 475 К [594]. б — однородное уширение линий как функция температуры, символы — экспериментальные данные, сплошные линии — согласующие кривые (см. табл. 9.4)

температуры, уширение линий увеличивается (в том числе и в спектрах поглощения (рис. 9.20, а)). На рис. 9.20, б приведены соответствующие экспериментальные значения для GaAs, ZnSe, GaN и согласующие их (по (9.33)) кривые. Результирующие параметры фононного уширения приведены в табл. 9.4.¹⁾ Оптические переходы в полупроводниках демонстрируют достаточно сильную связь с оптическими фононами. Параметры такой фотонно-фононной связи, определенные из различных экспериментов с GaN, сравниваются и обсуждаются в работе [593].

Таблица 9.4

Параметры фононного уширения линий (FWHM) в различных объемных полупроводниках. Значения из согласования по (9.33), экспериментальные данные в GaAs [596], ZnSe [595], GaN [594], ZnO [597] (энергии фононов согласованы), как показано на рис. 9.21, в

Материал	$\hbar\omega_{LO}$ (МэВ)	Γ_0 (МэВ)	γ_{AC} (мкэВ/К)	γ_{LO} (МэВ)
GaAs	36,6	0	4 ± 2	$16,8 \pm 2$
ZnSe	30,5	1,9	0 ± 7	84 ± 8
GaN	92	10	15 ± 4	408 ± 30
ZnO	33	1,2	32 ± 26	96 ± 24

9.5.9. Экситонные поляритоны. Поскольку электрон и дырка имеют спин $1/2$, их связанное состояние — экситон — может обладать нулевым спином ($S = 0$, параэкситон, синглет) либо единичным ($S = 1$, ортоэкситон, триплет). Обменное взаимодействие приводит к энергетическому расщеплению этих состояний (синглет при этом энергетически выше). В свою очередь, синглетное состояние расщепляется на продольный и поперечный экситоны, различающиеся поляризацией блоховских функций по отношению к импульсу центра масс. Дипольные переходы возможны только в синглетных экситонах (яркие экситоны). Триплетные экситоны существенно меньше взаимодействуют с электромагнитным полем и поэтому называются темными экситонами.

В результате взаимодействия этих состояний с электромагнитным полем образуется новый тип квазичастиц — экситонные поляритоны [599, 600].

Диэлектрическая функция экситона имеет вид

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b \left[1 + \frac{\beta}{1 - \omega^2/\omega_x^2} \right] \cong \epsilon_b \left[1 + \frac{\beta}{1 - (\omega^2/\omega_T^2) + \hbar K^2/(M\omega_T)} \right], \quad (9.34)$$

где ϵ_b — диэлектрическая постоянная фона, β — сила осциллятора, $\hbar\omega_x = \hbar\omega_T + \hbar^2 K^2/2M$ — энергия, а $\hbar\omega_T$ — энергия поперечного экситона при $K = 0$. Эта дисперсия должна быть согласована с дисперсией электромагнитной волны, т. е.

$$c^2 k^2 = \omega^2 \epsilon(\omega), \quad (9.35)$$

где волновой вектор волны $k = K$ по закону сохранения импульса. Зависимость диэлектрической функции от K называется пространственной дисперсией [601].

¹⁾ Эти параметры могут быть определены непосредственно из спектроскопического уширения [594] либо из измерений скорости затухания когерентной поляризации.

Выделяя k^2 , ее можно записать в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_b \left[1 + \frac{\beta}{1 - (\omega^2/\omega_0)} + Dk^2 \right]. \quad (9.36)$$

Слагаемое Dk^2 (для экситонного поляритона $D = \hbar/(M\omega_T)$) играет существенную роль в (9.34), когда $\omega_T^2 - \omega^2$ достаточно мало. Безразмерная кривизна $\bar{D} = Dk^2$ должна удовлетворять условию $\bar{D} = \hbar/(Mc) \ll 1$, чтобы член k^4 был несущественным. Для экситонных поляритонов¹⁾ типичные значения $\bar{D} = \hbar\omega_T/(mc^2) \approx 2 \cdot 10^{-5}$, $\hbar\omega_T = 1$ эВ, $m^* = 0,1$.

Уравнения (9.35) и (9.36) имеют двойное решение

$$2\omega^2 = c^2k^2 + (1 + \beta + Dk^2)\omega_0^2 \pm [-4c^2k^2(1 + Dk^2)\omega_0^2 + (c^2k^2 + (1 + \beta + Dk^2)\omega_0^2)^2]^{1/2}, \quad (9.37)$$

обе ветви которого показаны на рис. 9.21, а. Зависимости от значения k в этих решениях имеют фотонный (линейный) характер либо экситонный (квадратичный). При

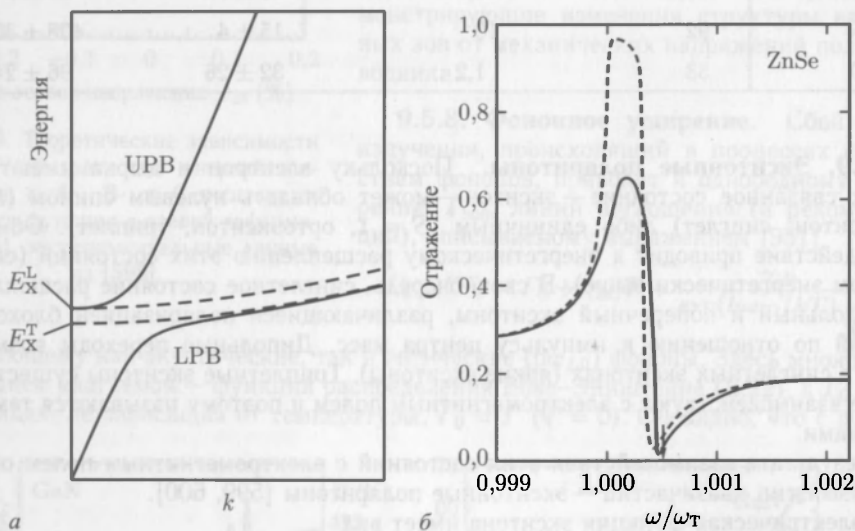


Рис. 9.21. а — схематичная дисперсия экситонных поляритонов. Нижняя поляритонная ветвь (\bullet LPB \bullet) при малых k фотоподобна, а при больших k экситоноподобна. Верхняя ветвь (\bullet UPB \bullet), напротив, экситоноподобна при малых k и фотоподобна при больших k . Энергия UPB при $k \rightarrow 0$ равна энергии продольного экситона. Штриховые линии отвечают чисто экситонной дисперсии. б — теоретическое влияние пространственной дисперсии на отражение при частотах фундаментального экситонного резонанса при нормальном падении излучения на кристалл ZnSe с параметрами материала ($\hbar\omega_T = 2,8$ эВ, $\beta = 1,0 \cdot 10^{-3}$, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_b = 8,1$ и затухание $\Gamma = 10^{-5}\omega_T$). Стрелкой отмечено положение ω_L . Сплошная (пунктирная) линия рассчитана с учетом (без) пространственной дисперсии $\bar{D} = 0,6 \cdot 10^{-5}$ ($\bar{D} = 0$) [601]

¹⁾ Зависимость энергии оптических фотонов от k , как правило, слишком мала, чтобы сделать эффект пространственной дисперсии важной проблемой. Согласно (5.19) $D = -(a_0\omega_{TO}/4c)^2 \approx 4 \cdot 10^{-11}$ для типичных параметров материала (постоянная решетки $a_0 = 0,5$ нм, частота ТО-фонона $\omega_{TO} = 15$ ТГц).

$k' \approx \omega_T/c$ (для $\hbar\omega_T = 1$ эВ, $k' \approx 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$) возникает область так называемого узкого горла в нижней ветви поляритона. Этот термин отражает сравнительно малый темп генерации акустических фононов (т.е. охлаждение), как предсказано в [602] и экспериментально подтверждено для CdS в [603]. Поляритоны превращаются в фотоны, достигая поверхности кристалла. Влияние силы осциллятора на дисперсию показывает рис. 9.22 для двухэкситонного резонанса. В случае нескольких экситонов (9.36) заменяется на

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_b \left[1 + \sum_{i=1}^n \frac{\beta_i}{1 - \omega^2/\omega_{0,i}^2 + D_i k^2} \right]. \quad (9.38)$$

При $k = 0$ либо $\omega = 0$ (нижняя ветвь поляритона), либо $\epsilon(\omega_L) = 0$. В последнем случае из формулы (9.36) найдем, что

$$\omega_L = \sqrt{1 + \beta} \omega_T. \quad (9.39)$$

Следовательно, энергия расщепления ΔE_{LT} , часто обозначаемая Δ_{LT} , между энергиями L- и T-экситонов оказывается равной

$$\Delta E_{LT} = \hbar(\omega_L - \omega_T) = \left[\sqrt{1 + \beta} - 1 \right] \hbar\omega_T \approx \frac{1}{2} \beta \hbar\omega_T \quad (9.40)$$

и пропорциональной силе осциллятора экситона (экспериментальные значения см. в табл. 9.5). Заметим, что если для диэлектрической функции использовать (D.9), то β в (9.40) следует заменить на β/ϵ_b .

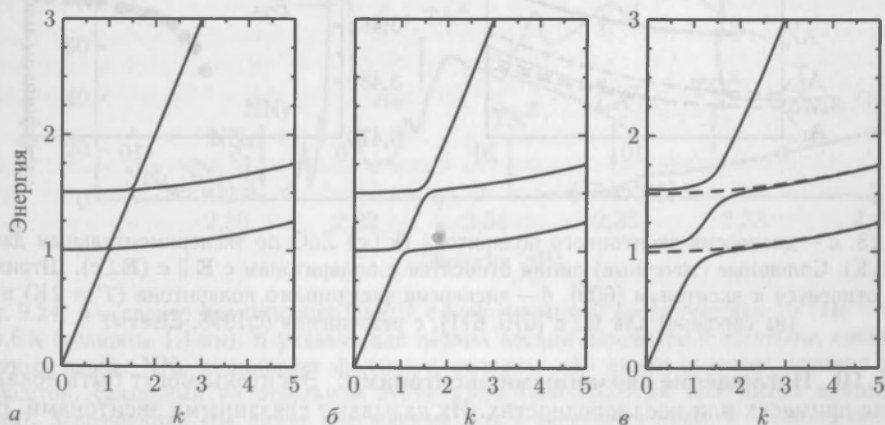


Рис. 9.22. Схематичная дисперсия поляритонов для двухэкситонного резонанса (кривизна экситонной дисперсии преувеличена, $D = 10^{-2}$) при $\omega_{T,1} = 1$ и $\omega_{T,2} = 1,5$ для трех различных сил осциллятора: $f = 10^{-3}$ (а), $f = 10^{-2}$ (б), $f = 10^{-1}$ (в). Штриховые линии в (в) отвечают чисто экситонной дисперсии

Влияние пространственной дисперсии на отражение в области фундаментального экситонного резонанса показывает рис. 9.21, б. При конечных углах падения дополнительные особенности, обусловленные продольной волной, наблюдались при р-поляризации [601]. Для ознакомления с дополнительными эффектами, обусловленными анизотропией в вюртцитных структурах, наличием свободных от экситонов слоев на поверхности полупроводников и затуханием экситонных поляритонов, можно рекомендовать [604, 605]. Дисперсия поляритонов в ZnO и GaN показана на рис. 9.23.

Таблица 9.5

Энергии экситонов (при низкой температуре), ЛТ-расщепление и экситон-поляритонная сила осциллятора для различных полупроводников. Значения для ZnO из [606], для GaAs из [607], для всех остальных из [608]

Материал	CdS A	CdS B	ZnO A	ZnO B	ZnSe	GaN A	GaN B	GaAs
$\hbar\omega_T$ (эВ)	2,5528	2,5681	3,3776	3,3856	2,8019	3,4771	3,4816	1,5153
Δ_{LT} (МэВ)	2,2	1,4	1,45	5	1,45	1,06	0,94	0,08
β (10^{-3})	1,7	1,1	0,9	3,0	1,0	0,6	0,5	0,11

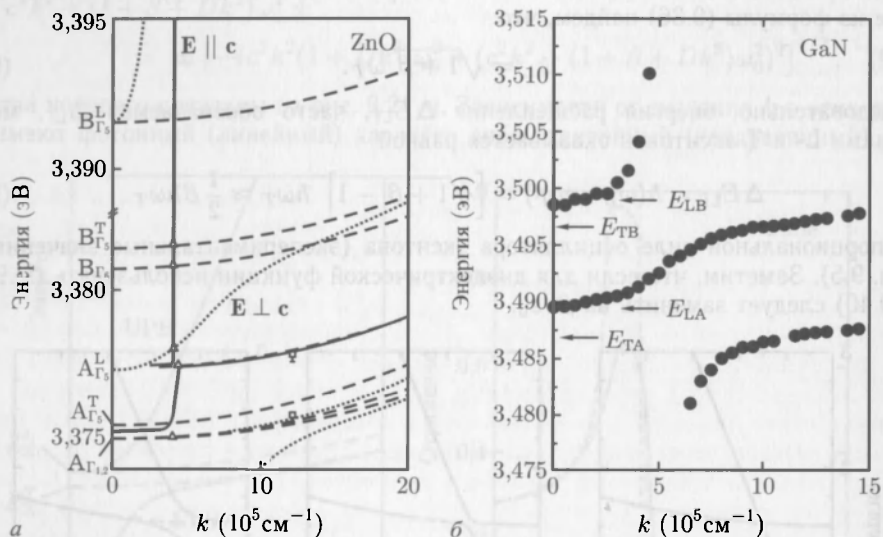


Рис. 9.23. *а* — дисперсия экситонного поляритона ($\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$) ZnO по экспериментальным данным ($T = 1$, K). Сплошные (точечные) линии относятся к поляритонам с $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$). Штриховые линии относятся к экситонам [609]. *б* — дисперсия экситонного поляритона ($T = 2$ K) в GaN (на сапфире) для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ [610, 611], с разрешения ©1998, Elsevier

9.5.10. Поглощение связанными экситонами. Экситоны могут быть локализованы на примесях или неоднородностях. Их называют связанными экситонами. Ниже обсуждаются особенности поглощения света такими комплексами. Соответствующая излучательная рекомбинация обсуждается в разделе 10.3.2. В GaP:N экситоны связывает изоэлектронная N-примесь (замещающая P), что приводит к появлению «А» линии при 2,3117 эВ ($T = 4,2$ K). Поглощение за счет А-экситонов хорошо различимо в спектрах на рис. 9.24, б. При достаточно высоком содержании азота становятся заметны азотные пары, т. е. комплекс, в котором два атома азота находятся вблизи друг от друга на расстоянии, которое значительно меньше среднего. Такие пары обозначаются как NN_n , если второй азот находится в какой-то n -ой оболочке от центрального, главного атома пары. Оптические переходы, обусловленные экситонами, локализованными на связях NN_n , образуют последовательность линий, как это показано на рис. 9.24, а и в табл. 9.6. Ясно, что в пределе $\lim_{n \rightarrow \infty} NN_n = A$. Вообще говоря, при этом следует учитывать и азотные кластеры с более чем двумя атомами [369]. Однако наиболее заметной остается линия NN_1 , обусловленная

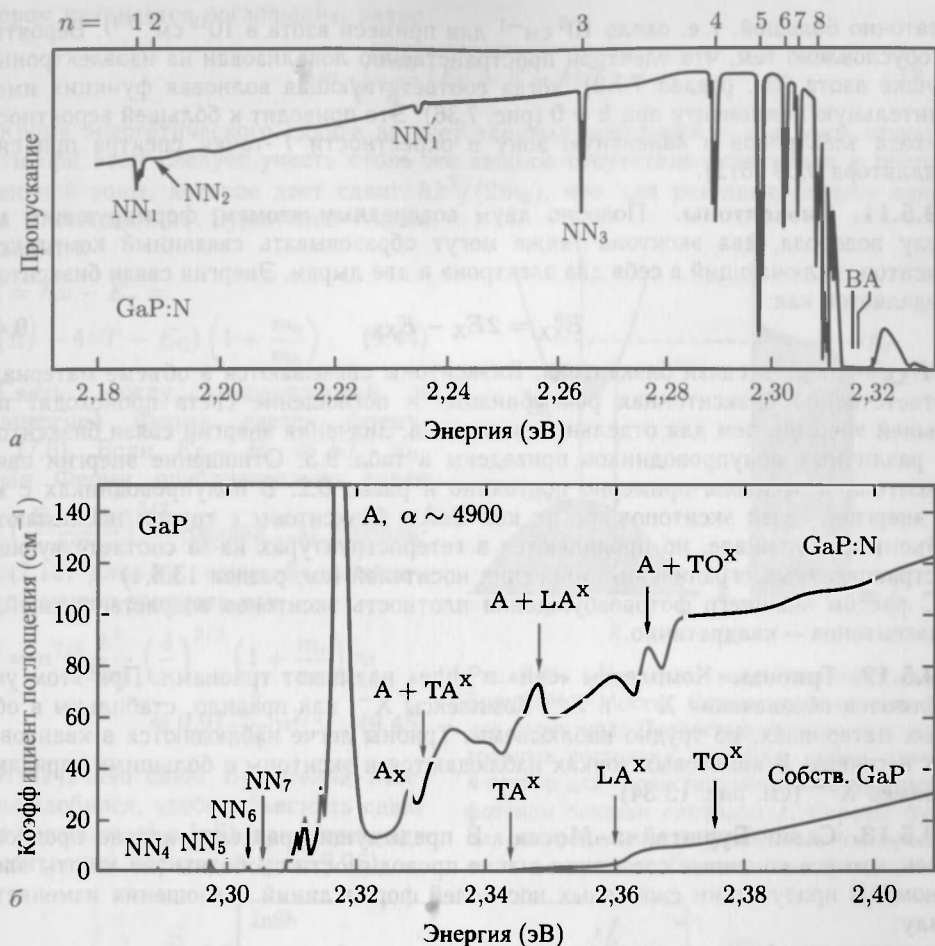


Рис. 9.24. *a* — спектр пропускания GaP:N с концентрацией азота порядка 10^{19} см^{-3} при $T = 1,6 \text{ К}$ (толщина 1,1 мм). n указано для первых восьми переходов в экситоны, связанные на азотных парах, NN_n индицирует фоновую реплику. «А» линия отвечает позиции перехода в экситон, связанный на отдельном атоме азота (наблюдаемый при малых концентрациях азота). Запрещенная «В» линия обусловлена $J = 2$ экситоном [490]. *б* — спектр поглощения N-легированного ($N_N = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и собственного GaP ($T = 2 \text{ К}$) [484]

Таблица 9.6

Пространственное разделение d азотных пар NN_n (в нм) и разность энергии ΔE переходов в связанное экситонное состояние от линии свободного экситона (в МэВ) для $n = 1, \dots, 10$ и «А»-линии

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞ (А)
ΔE (МэВ)	143	138	64	39	31	25	22	20	18	17	11

N-Ga-N комплексом, в котором для второго азота имеется 12 эквивалентных мест на близлежащих анионных вакансиях. Заметим также, что несмотря на непрямую структуру зон GaP, коэффициент поглощения в N-связанных переходах (рис. 9.24, *a*)

достаточно большой, т. е. около 10^5 см^{-1} для примеси азота в 10^{19} см^{-3} ¹⁾. Вероятно, это обусловлено тем, что электрон пространственно локализован на изоэлектронной ловушке азота (см. раздел 7.7.9), когда соответствующая волновая функция имеет значительную компоненту при $k = 0$ (рис. 7.36). Это приводит к большей вероятности перехода электронов в валентную зону в окрестности Γ -точки спектра при силе осциллятора 0,09 [612].

9.5.11. Биэкситоны. Подобно двум водородным атомам, формирующим молекулу водорода, два экситона также могут образовывать связанный комплекс — биэкситон, включающий в себя два электрона и две дырки. Энергия связи биэкситона определяется как:

$$E_{XX}^b = 2E_X - E_{XX}, \quad (9.41)$$

где E_{XX} — энергия связи биэкситона. Биэкситоны связываются в объеме материала. Соответственно биэкситонная рекомбинация и поглощение света происходят при меньшей энергии, чем для отдельных экситонов. Значения энергии связи биэкситона для различных полупроводников приведены в табл. 9.3. Отношение энергии связи биэкситона и экситона примерно постоянно и равно 0,2. В полупроводниках с малой энергией связи экситонов, таких как CaAs, биэкситоны с трудом наблюдаются в объемном материале, но проявляются в гетероструктурах из-за соответствующих пространственных ограничений движения носителей (см. раздел 13.3.4).

С ростом внешнего фотовозбуждения плотность экситонов возрастает линейно, а биэкситонов — квадратично.

9.5.12. Трионы. Комплексы «eeh» и «hhe» называют трионами. При этом употребляются обозначения X^{--} и X^+ . Комплексы X^- , как правило, стабильны в объемных материалах, но трудно наблюдаемы. Трионы легче наблюдаются в квантовых ямах и точках. В квантовых точках наблюдаются и экситоны с большими зарядами, например X^{2-} (см. рис. 13.34).

9.5.13. Сдвиг Бурштейна–Мосса. В предыдущих разделах неявно предполагалось, что все конечные состояния в зоне проводимости свободны (не заняты электроном). В присутствии свободных носителей форма линий поглощения изменяется в силу:

- изменения функции распределения;
- многочастичных эффектов (перенормировка запрещенной зоны).

Последнее будет обсуждаться в последующих разделах книги. Здесь же мы отметим, что при вырожденной функции распределения электронов занятыми оказываются электронные состояния у дна зоны проводимости. Следовательно, в эти состояния переходы электронов из валентной зоны оказываются запрещенными. При этом край поглощения сдвигается в сторону более высоких энергий, где конечные электронные состояния свободны. Этот сдвиг края поглощения к более высоким энергиям и называется сдвигом Бурштейна–Мосса [613, 614].

Сохраняющие импульс переходы между параболическими зонами (валентной и проводимости) имеют энергию

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r}, \quad (9.42)$$

где m_r — приведенная масса электрона и дырки. Все состояния с энергией примерно на $4kT$ меньше уровня Ферми заняты (рис. 9.25). Следовательно, значение k , при

¹⁾ Также эффективной является и излучательная рекомбинация (см. раздел 10.3.2), что позволяет реализовать GaP:N и GaAsP:N светоизлучающие диоды

котором начинается поглощение, равно

$$\hat{k} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_F - E - 4kT)}. \quad (9.43)$$

Кроме энергетического сдвига за счет занятых состояний у дна зоны проводимости при этом следует учесть столь же важное отсутствие электронов у потолка валентной зоны, которое дает сдвиг $\hbar k^2/(2m_h)$, что для результирующего сдвига края поглощения Бурштейна-Мосса приводит к

$$\begin{aligned} \Delta E &= \hbar\omega - E_g = \\ &= (E_F - 4kT - E_C) \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right). \end{aligned} \quad (9.44)$$

Связь между концентрацией n и энергией Ферми дается формулой (7.8). Если $E_F - E_C \ll kT$, интеграл Ферми приблизительно равен $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right)^{3/2}$ (раздел 7.3). Используя (7.10) для N_C , сдвиг Бурштейна-Мосса можно записать как

$$\begin{aligned} \Delta E &= n^{2/3} \frac{\hbar^2}{8m_e} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right) \approx \\ &\approx 0,97 \frac{\hbar^2}{8m_e} n^{2/3}. \end{aligned} \quad (9.45)$$

Изначально сдвиг Бурштейна-Мосса понадобился, чтобы объяснить сдвиг края поглощения в InSb при изменении концентрации носителей (рис. 9.26)

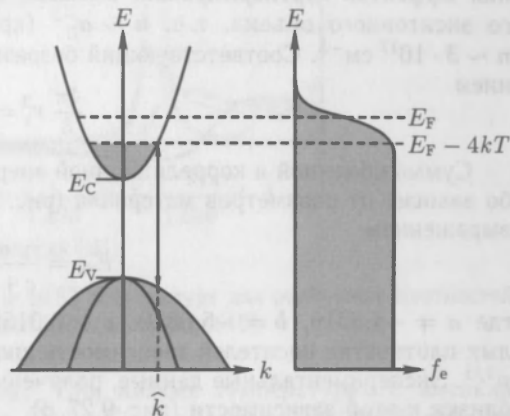


Рис. 9.25. Принцип возникновения сдвига Бурштейна-Мосса. Слева: схематичная зонная структура. Полностью заполненные электронные состояния показаны серым цветом. k -вектор для процесса с наименее энергичным фотоном показан символом \hat{k} . Справа: функция распределения вырожденного электронного газа с уровнем Ферми в зоне проводимости



Рис. 9.26. Эффект Бурштейна-Мосса в InSb ($E_g = 0,18$ эВ) при комнатной температуре. Теоретические зависимости и экспериментальные точки для собственного InSb и InSb с примесью n -типа $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Данные из [616]

9.5.14. Перенормировка запрещенной зоны. Достаточно хорошо разработанная теория зонной структуры полупроводников применима при не слишком большой плотности носителей. Если же плотность свободных носителей велика, взаимодей-

ствие между ними оказывает заметное влияние на зонный спектр и должно учитываться. Первым шагом при этом является учет возможности образования экситонов. Однако при высоких температурах (ионизация) и больших плотностях подвижных зарядов (экранирование) экситоны перестают быть стабильными конфигурациями. Учет обменной и корреляционной энергий, которые приводят к уменьшению края оптического поглощения, называют перенормировкой запрещенной зоны (BGR).

Плотность носителей, при которой ожидается начало существенного проявления эффектов перенормировки, согласно теоретическим оценкам порядка обратного экситонного объема, т.е. $n \sim a_B^{-3}$ (критерий Мотта). Для $a_B \sim 15$ нм (GaAs) $n \sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Соответствующий безразмерный радиус r_s определяется соотношением

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n a_B^3}. \quad (9.46)$$

Сумма обменной и корреляционной энергий E_{xc} , как было установлено [615], слабо зависит от параметров материала (рис. 9.27, а) и удовлетворительно описывается выражением

$$E_{xc} = \frac{a + b r_s}{c + d r_s + r_s^2}, \quad (9.47)$$

где $a = -4,8316$, $b = -5,0879$, $c = 0,0152$ и $d = 3,0426$. Следовательно, при малых плотностях носителей зависимость ширины запрещенной зоны пропорциональна $n^{1/3}$. Экспериментальные данные, полученные для ряда полупроводников типа II–VI, близки к этой зависимости (рис. 9.27, б).

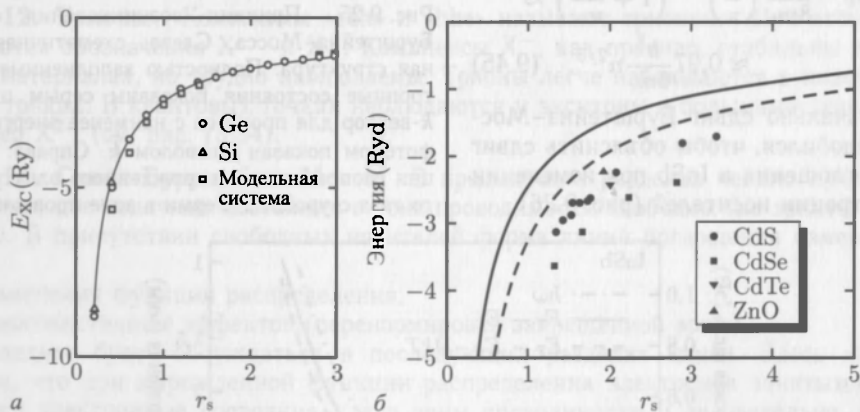


Рис. 9.27. а — теоретические обменная и корреляционная энергии в экситонных Ридбергах как функции безразмерной переменной r_s для Ge, Si и модельной системы с изотропными зонами проводимости и валентной. Сплошная линия соответствует формуле (9.47) [615]. б — перенормированная ширина запрещенной зоны в экситонных Ридбергах для различных II–VI полупроводников. Сплошная линия отвечает формуле (9.47), штриховая — зависимость, предсказанная в [619] для $T = 30$ К. Экспериментальные точки из [620]

На рис. 9.28 показаны результаты расчетов [616] спектра поглощения объемного GaAs при различной концентрации носителей ($n = p$). Можно видеть, что с ростом концентрации экситонные пики поглощения сначала уширяются, а затем полностью исчезают. Форма спектра при этом приближается к спектру поглощения электронно-дырочной плазмы. Край поглощения сдвигается в сторону малых энергий. При очень высоких плотностях поглощение становится отрицательным, что отвечает усилению светового потока (см. раздел 10.2.6).

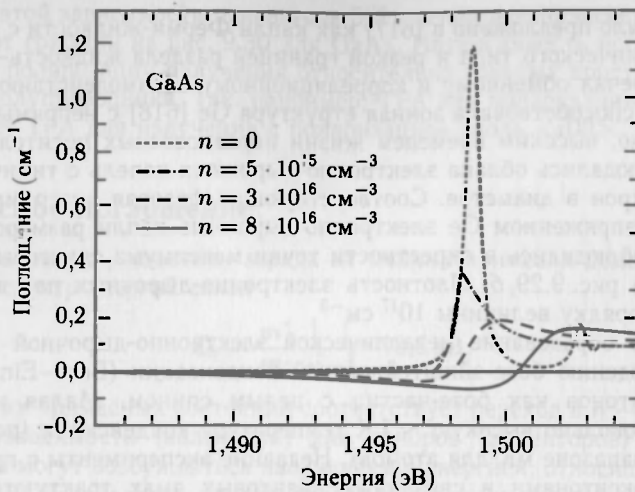


Рис. 9.28. Поглощение в GaAs при низкой ($T = 10\text{ K}$) температуре для различных плотностей электронно-дырочной плазмы n (теория) [616]

9.5.15. Электронно-дырочные капли. При низких температурах и высоких плотностях электронно-дырочные пары в Ge и Si испытывают фазовый переход в жидкое состояние. Состояние электронно-дырочной жидкости (electron-hole liquid, EHL)

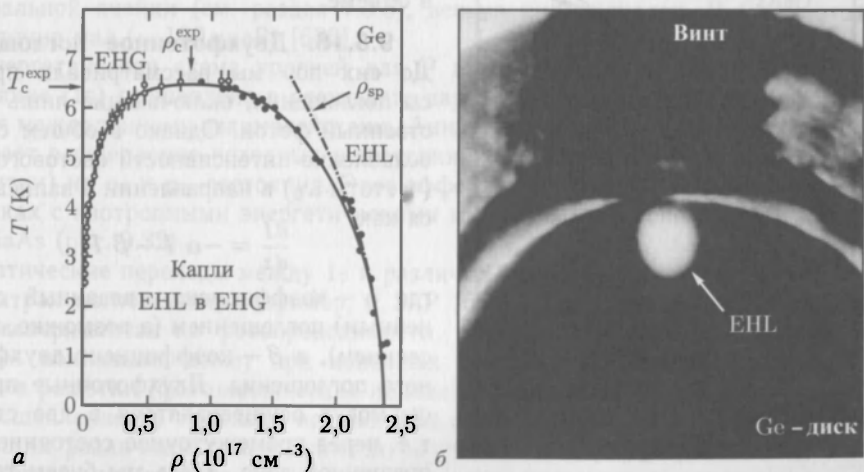


Рис. 9.29. *а* — фазовая диаграмма температура-плотность электронов и дырок в Ge. Указаны области электронно-дырочного газа (EHG) и электронно-дырочной жидкости (EHL) и капельной фазы. Сплошная линия — теоретический расчет, экспериментальные точки из [621]. Штрихпунктирная линия, обозначенная ρ_{sp} , — экспериментально полученная температурная зависимость плотности жидкости одночастичных возбуждений. ρ_c^{exp} и T_c^{exp} означают экспериментальные критическую плотность и температуру соответственно [622]. *б* — фотография излучательной рекомбинации на длине волны 1.75 мкм от капли электронно-дырочной жидкости (EHL) диаметром 300 мкм в напряженном (001) Ge-диске диаметром 4 мм и толщиной 1,8 мм при $T = 2\text{ K}$. Напряжение приложено нейлоновым винтом вдоль направления $\langle 110 \rangle$ [623], с разрешения ©1977 APS

ЕНЛ) впервые было предложено в [617] как капли Ферми-жидкости с высокой проводимостью металлического типа и резкой границей раздела жидкость–газ. Механизм конденсации отвечал обменному и корреляционному взаимодействию частиц. Образованию капель способствовала зонная структура Ge [618] с непрямыми переходами и, соответственно, высоким временем жизни неравновесных носителей. В ненапряженном Ge наблюдались облака электронно-дырочных капель с типичным размером в несколько микрон в диаметре. Соответствующая фазовая диаграмма показана на рис. 9.29, а. В напряженном Ge электронно-дырочные капли размером в несколько сотен микрон наблюдались в окрестности точки максимума сдвиговых напряжений, как показано на рис. 9.29, б. Плотность электронно-дырочных пар в таких каплях составляла по порядку величины 10^{17} см^{-3} .

Заметим, что образование металлической электронно-дырочной жидкости препятствует наблюдению бозе-эйнштейновской конденсации (Bose-Einstein condensation, BEC) экситонов как бозе-частиц с целым спином. Малая масса экситона обуславливает довольно высокую $\sim 1 \text{ K}$ температуру конденсации (по сравнению со значениями в диапазоне мК для атомов). Недавние эксперименты с пространственно разделенными экситонами в связанных квантовых ямах трактуются в представлениях, приближающихся к BEC [624, 625]. Достаточно высокое время жизни экситонов обеспечивает возможность их охлаждения почти до температуры кристаллической решетки. Другим кандидатом для наблюдения BEC являются долгоживущие экситоны (в миллисекундном диапазоне) в Si_2O [626]. Конденсация поляритонов (см. раздел 9.5.9) в микрорезонаторах с хорошо определенной областью k -пространства обсуждается в [627] в сравнении с конденсацией бозонов в объеме.

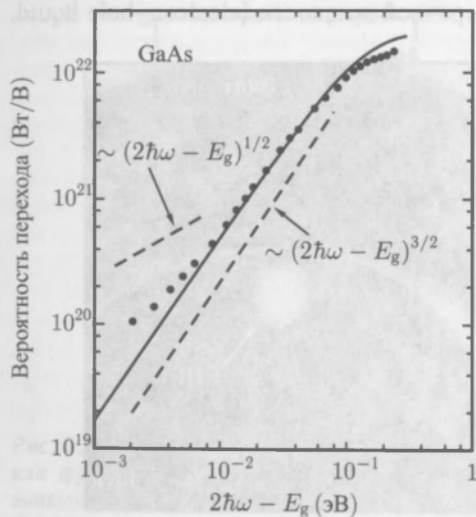


Рис. 9.30. Экспериментальные значения (точки) двухфотонного поглощения в GaAs ($T = 4 \text{ K}$) как функция разности двухфотонной энергии $2\hbar\omega$ и ширины запрещенной зоны E_g . Сплошная линия — теоретический расчет, штриховые линии отвечают показателям степени 1/2 и 3/2 соответственно [628]

9.5.16. Двухфотонное поглощение.

До сих пор мы рассматривали процессы поглощения, включающие лишь единственный фотон. Однако в общем случае ослабление интенсивности светового луча (частоты ω_0) в направлении z записывается как

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2, \quad (9.48)$$

где α — коэффициент, связанный с (линейным) поглощением (а возможно, и рассеянием), а β — коэффициент двухфотонного поглощения. Двухфотонные процессы могут осуществляться в две стадии, т.е. через промежуточное состояние в запрещенной зоне. Здесь мы будем трактовать двухфотонное поглощение (ТРА) как заполнение состояния с энергией, превышающей начальное на $2\hbar\omega_0$, в результате нелинейного процесса. Коэффициент ТРА связан с нелинейным тензором диэлектрической восприимчивости [629] χ_{ijkl} . В двухзонном приближении соответствующая теория предсказывает [630]

$$\beta \propto (2\hbar\omega_0 - E_g)^{3/2}. \quad (9.49)$$

Наличие в этой зависимости показателя $3/2$ подтверждено экспериментально, как это показывают графики на рис. 9.30 для GaAs. Интенсивность поглощения зависит от ориентации поляризации излучения относительно главных кристаллографических направлений полупроводника. Так, например, ТРА для поляризации вдоль $\langle 110 \rangle$ на 20% превышает ТРА для излучения с поляризацией вдоль $\langle 100 \rangle$.

9.6. Примесное поглощение

Как уже говорилось, носители заряда на мелких примесях демонстрируют водородоподобный спектр энергий связи

$$E_n = \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{e_f} \frac{1}{n^2} \cdot 13,6 \text{ эВ.} \quad (9.50)$$

Ионизации таких примесных состояний соответствует переход в $n \rightarrow \infty$, отвечающий краю зоны проводимости (валентной) для доноров (акцепторов) соответственно. Такие переходы могут возбуждаться излучением с энергией, относящейся к дальнему ИК-диапазону, и использоваться для детектирования излучения этого частотного диапазона.

Эффективные сечения примесного поглощения оптического излучения могут быть связаны с эффективными сечениями захвата свободных носителей на эти примесные уровни [395, 396].

Реальные энергии мелких связанных состояний несколько отличаются от значений, определенных формулой (9.50), из-за отличия примесного потенциала от чисто кулоновского. Такой эффект, известный как химический сдвиг или эффект центральной ячейки (см. раздел 7.5.5), весьма индивидуален. В GaAs этот сдвиг достаточно мал (~ 100 мкэВ) [632].

Энергетическая схема уровней для P в Si показана на рис. 9.31, а. Основное состояние ($1s$) расщеплено в результате нарушения тетрагональной симметрии благодаря междолинному взаимодействию. Анизотропия масс X-долины в кремнии обеспечивает расщепление исходных p-состояний (и состояний с большим орбитальным моментом) на p_0 и p_{\pm} -состояния. Этот эффект отсутствует в прямозонных полупроводниках с изотропными энергетическими минимумами в зоне проводимости, таких как GaAs (рис. 9.32).

Оптические переходы между $1s$ и различными p-состояниями могут наблюдаться в спектрах поглощения, например, в Si:P [634]. Эти переходы могут наблюдаться и в экспериментах по фотопроводимости, поскольку необходимая дополнительная энергия ионизации может при конечных температурах поставляться с участием фононов решетки (фототермическая ионизация) (рис. 9.31, б) [631].

Расщепление $2p$ перехода на рис. 9.32, а обусловлено химическим сдвигом, отвечающим различным типам примеси, введенным в GaAs (Si, Sn и Pb). Уширение пика поглощения обусловлено шарковским уширением в поле заряженных соседних атомов. Приложение магнитного поля вызывает зеemannовское расщепление уровней и усиление резкости пиков поглощения. Ширина пиков может увеличиваться при подсветке образца излучением с энергией, которая больше ширины запрещенной зоны. При этом дополнительные носители заряда нейтрализуют заряженные примеси и обеспечивают высокое разрешение (рис. 9.32, б).

На рис. 9.33 показаны спектры поглощения сильно легированного GaAs p-типа. При уровне легирования, превышающем критическое значение $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (ср. табл. 7.6), наблюдается существенное уширение линий поглощения за счет образования примесной зоны.

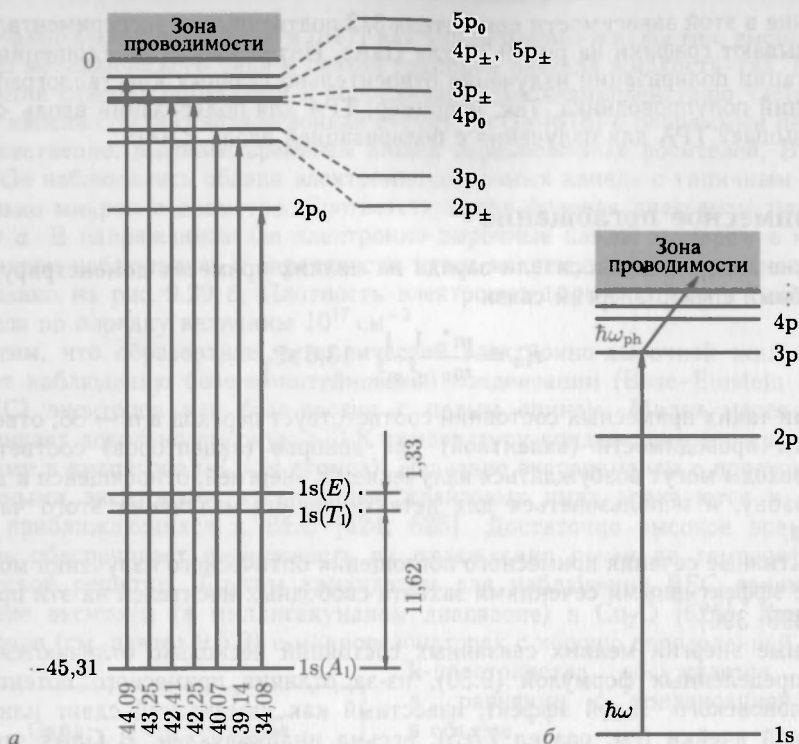


Рис. 9.31. *а* — схема термов донора фосфора в кремнии, все энергии в МэВ [631]. *б* — схема последовательной фототермической ионизации. Сначала поглощается фотон с $\hbar\omega = E_{3p} - E_{1s}$, а затем фотон с энергией $\hbar\omega_{ph} \geq E_{\infty} - E_{3p}$

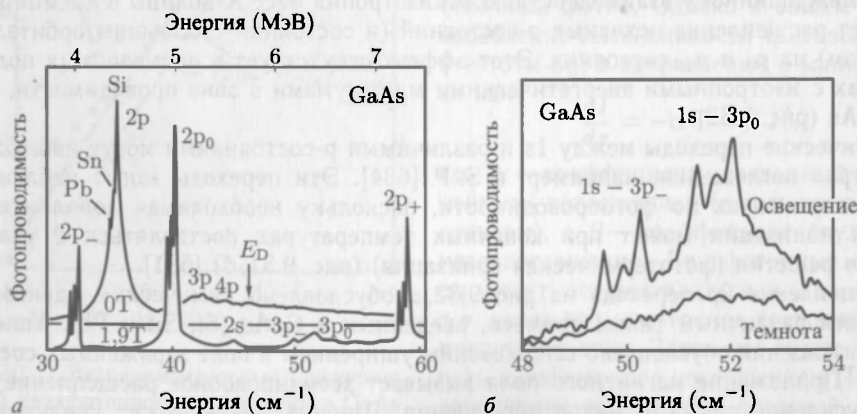


Рис. 9.32. *а* — отклик фотопроводимости в дальнем ИК-диапазоне ($s \rightarrow p$ -серия типа Лаймана) в специально нелегированном GaAs с остаточными концентрациями доноров Pb, Sn и Si; $N_A = 2,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $N_D - N_A = 8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Верхняя (нижняя) кривые для магнитного поля 0 (1.9) Т. Температура эксперимента 4,2 К. *б* — отклик фотопроводимости различных GaAs образцов с одинаковой концентрацией примесей ($N_D = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) с (верхняя кривая) и без (нижняя кривая) освещения светом выше ширины запрещенной зоны ($B = 1,9 \text{ Т}$, $T = 4,2 \text{ К}$) [633]

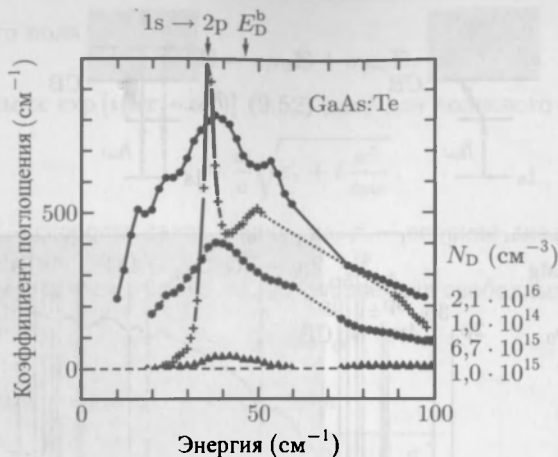


Рис. 9.33. Низкотемпературный ($T = 1,35$ K) спектр поглощения сильно легированного p -типа GaAs:Te с концентрацией доноров, обозначенной кружками — $N_D = 2,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, звездочками — $6,7 \cdot 10^{14}$, треугольниками — $1,0 \cdot 10^{15}$. Резкий спектр фотопроводимости (в произвольных единицах) в слабо легированном GaAs:Te (крестики $N_D = 1,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) приведен для сравнения (ср. рис. 9.32, а). Указаны энергия $1s \rightarrow 2p$ перехода и энергия связи донора, отсчитанная от края межзонного поглощения [636]

Примесное поглощение глубокими уровнями, как правило, инфракрасное. На рис. 9.34, а показаны возможные оптические переходы на уровнях Fe в InP (см. раздел 7.7.8), включая переходы с изменением зарядового состояния $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Эти переходы и их тонкая структура (рис. 9.34, б) изучаются в экспериментах по калориметрической спектроскопии поглощения (CAS) [476].

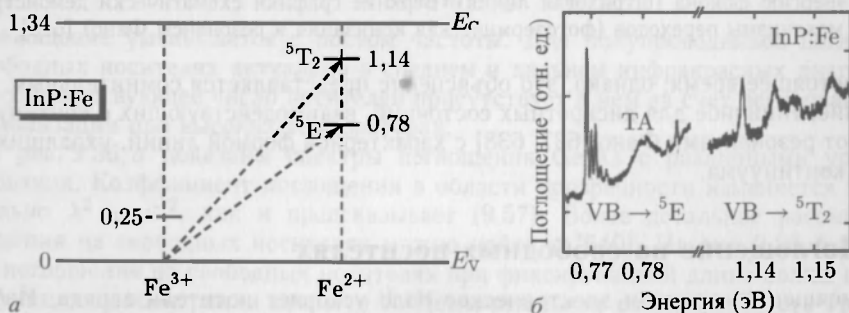


Рис. 9.34. а — схематичная зонная диаграмма InP с уровнями Fe в 3+ и 2+ зарядных состояниях при низкой температуре. Все энергии в эВ. Стрелки показывают характер оптического перехода электрона из валентной зоны на центр Fe, $\text{Fe}^{3+} + \hbar\omega \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \hbar$. б — калориметрический спектр поглощения (при $T = 1,3$ K) InP:Fe, $[\text{Fe}] = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [476]

На рис. 9.35 представлен спектр фотопроводимости Si:Mg. Здесь резкие пики обусловлены переходами в ионизированных междоузельных атомах Mg, Mg_i^+ [635]. Напомним, что Mg в Si является двойным донором [449] (см. раздел 7.7.2). Выше пороговой энергии ионизации, около 256 МэВ, здесь наблюдаются фоновые реплики пиков за счет дополнительного испускания LO оптических фононов с энергией 59,1 МэВ.

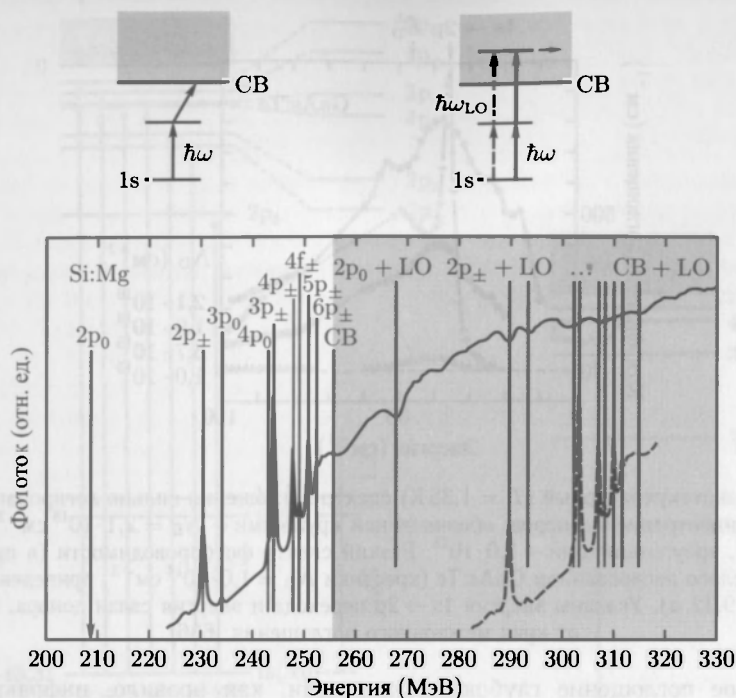


Рис. 9.35. Спектр фотопроводимости Si:Mg. Показаны переходы Mg^+ из $1s$ в возбужденные состояния (отмечены вертикальными линиями). СВ означает край зоны проводимости (ионизационный предел). Выше СВ-края (затененная область) происходит фотон-ассистированное поглощение (резонансы Фано). Для сравнения спектр поглощения ниже СВ показан сдвинутым на энергию фона (штриховая линия). Верхние графики схематически демонстрируют механизмы переходов (фототермическая ионизация и резонансы Фано) [635]

В настоящее время, однако, это объяснение представляется сомнительным. Такое поведение, типичное для дискретных состояний, взаимодействующих с континуумом, называют резонансами Фано [637, 638] с характерной формой линий, уходящих ниже уровня континуума.

9.7. Поглощение на свободных носителях

Зависящее от времени электрическое поле ускоряет носители заряда. Избыточная энергия носителей затем передается в решетку при их рассеянии на фонах. В приближении времени релаксации энергия уменьшается с постоянной времени τ . Ясно, что эта рассеиваемая в решетке энергия поступает от электромагнитной волны, ослабляя интенсивность последней. Обзор работ, посвященных особенностям влияния свободных носителей на оптические свойства, можно найти в [639].

В приближении времени релаксации комплексная проводимость (8.48) определяется формулой

$$\sigma^* = \sigma_r + i\sigma_i = \frac{ne^2\tau}{m^-} \left(\frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right). \quad (9.51)$$

Заметим, что влияние статического магнитного поля, ответственного за двойное лучепреломление, более детально обсуждается в разделе 12.2.1. Волновое уравнение

для электрического поля

$$\nabla^2 \mathbf{E} = e\mu_0 \ddot{\mathbf{E}} + \sigma\mu_0 \dot{\mathbf{E}}. \quad (9.52)$$

Для плоской волны $\propto \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)]$ (9.52) дает для волнового вектора

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r + i \frac{\sigma^*}{\epsilon_0 \omega}}, \quad (9.53)$$

где $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ — скорость света в вакууме, ϵ_r — опорная диэлектрическая проницаемость (для больших частот ω).

Часть ϵ_{FC} диэлектрического тензора, обусловленная свободными носителями, есть

$$\epsilon_{FC} = \frac{i}{\epsilon_0 \omega} \sigma^*. \quad (9.54)$$

Отсюда комплексный показатель преломления

$$n^* = n_r + i\kappa = \sqrt{\epsilon_r + i \frac{\sigma^*}{\epsilon_0 \omega}}. \quad (9.55)$$

Возведя (9.55) в квадрат и разделя мнимую и действительную часть, получим

$$n_r^2 - \kappa^2 = \epsilon_r + i \frac{\sigma_r}{\epsilon_0 \omega} = \epsilon_r - \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (9.56a)$$

$$2n_r \kappa = \frac{\sigma_i}{\epsilon_0 \omega} = \frac{ne^2}{\epsilon_0 \omega m} \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (9.56b)$$

Коэффициент поглощения (затухание E^2) плоской волны по определению связан с k соотношением (9.10) $\alpha = 2(\omega/c)\kappa$. Поэтому для высоких частот $\omega\tau \gg 1$, из (9.56b) находим

$$\alpha = \frac{ne^2}{\epsilon_0 c n_r m \tau} \frac{1}{\omega^2}. \quad (9.57)$$

Поглощение уменьшается с ростом частоты. Для полупроводников поглощение на свободных носителях актуально в среднем и дальнем инфракрасных диапазонах, когда соответствующее число носителей присутствует в нем за счет легирования или термоионизации при высоких температурах.

На рис. 9.36, а показаны спектры поглощения Ge:As с различными уровнями легирования. Коэффициент поглощения в области прозрачности изменяется пропорционально $\lambda^2 \propto \omega^{-2}$, как и предсказывает (9.57). Более детальное рассмотрение поглощения на свободных носителях можно найти в [640]. На рис. 9.36, б коэффициент поглощения на свободных носителях при фиксированной длине волны показан как функция концентрации примеси¹⁾. Незначительная сверхлинейность графиков на рис. 9.36, б указывает на слабую зависимость $\tau(n)$.

Для показателя преломления формулы (9.56a и б) при $\omega\tau \gg 1$ дают

$$n_r^2 = \epsilon_r - \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^* \omega^2} + \kappa^2 = \epsilon_r \left[1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right] + \frac{\epsilon_r^2}{4n_r^2} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^4 \frac{1}{\omega^2 \tau^2} \approx \epsilon_r \left[1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right], \quad (9.58)$$

где

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_r m^*}}. \quad (9.59)$$

¹⁾ В данной ситуации и при низких температурах $n \approx N_D$, поскольку $N_D \gg N_C$ (см. [421] и раздел 7.5.6).

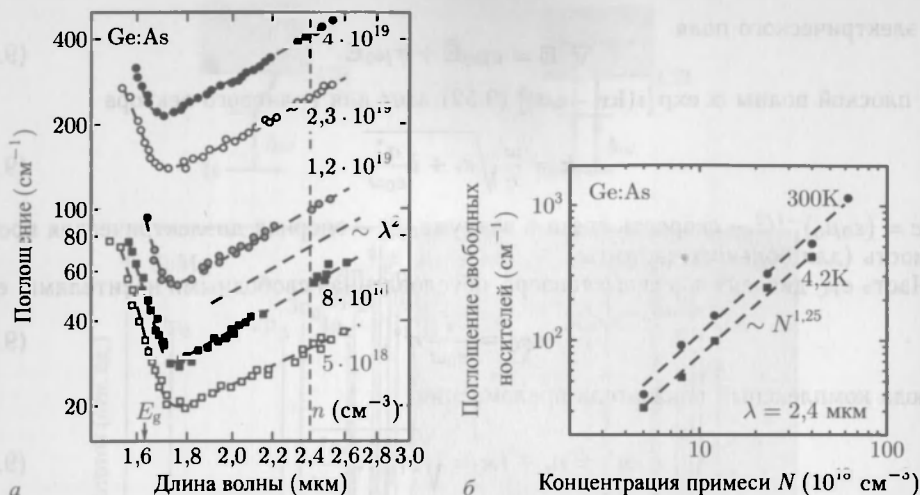


Рис. 9.36. *а* — спектры поглощения Ge *n*-типа ($T = 4,2$ K) при различных уровнях As легирования. Стрелкой показан край зоны нелегированного Ge, вертикальной штриховой линией показана длина волны, отвечающая экспериментальным точкам на слайде *б*. Наклонная штриховая линия показывает ожидаемый наклон $\propto \lambda^{-2}$ [577]. *б* — поглощение на свободных носителях при $\lambda = 2,4$ мкм, определенные на рисунке *а* как функция концентрации As. Дополнительно включены аналогичные данные при $T = 300$ K [577]. Штриховые линии визуализируют наклон $\propto N^{1.25}$

так называемая плазменная частота. Эти приближения справедливы при малом поглощении, когда можно пренебречь слагаемыми, пропорциональными $(\omega\tau)^{-2}$. Соответствующее графическое представление приведено на рис. 9.37, *а*. Для связанных электромагнитных волн (при условии $\omega\tau \gg 1$) должно выполняться соотношение

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r \left[1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right] = \frac{c^2 k^2}{\omega^2}. \quad (9.60)$$

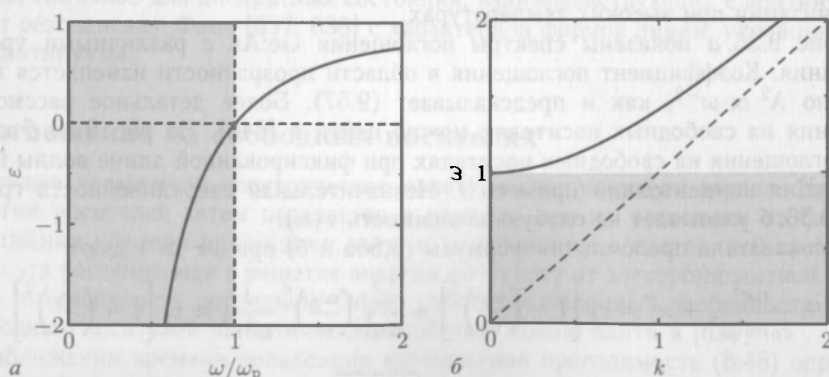


Рис. 9.37. *а* — диэлектрическая постоянная для плазменных осцилляций. Затемненные площади соответствуют областям ослабления (отрицательные ϵ). *б* — дисперсионное соотношение (k — в единицах ω_p/c , ω — в единицах ω_p) в присутствии свободных носителей (9.61) для $\epsilon_r = 1$). Затемненные площади соответствуют запрещенному частотному диапазону для распространяющихся решений. Штриховая линия — дисперсия фотона $\omega = ck$

Отсюда следует дисперсионное соотношение для волн в присутствии свободных носителей (рис. 9.37, б)

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{c^2 k^2}{\epsilon_r}. \quad (9.61)$$

При условии $\omega > \omega_p$, $\epsilon > 0$ волна может распространяться. В случае $\omega < \omega_p$, однако, диэлектрическая постоянная $\epsilon < 0$. При этом волна экспоненциально затухает и не может распространяться либо проникать в соответствующие слои. Этот эффект может быть использован для создания волноводов плазмонов. Ожидаемая зависимость длины волны плазмона от плотности носителей $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p \propto n^{-1/2}$ приведена на рис. 9.38 для GaAs. Для полупроводников частоты плазмонов расположены в среднем или дальнем инфракрасных диапазонах¹⁾.

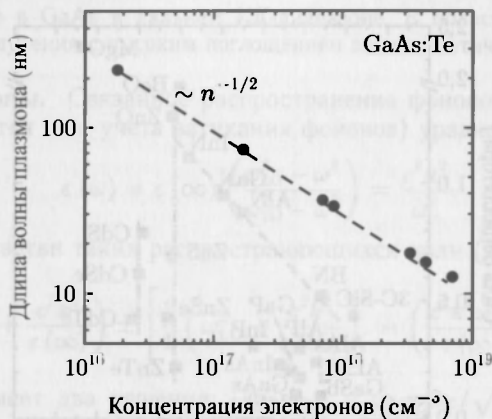


Рис. 9.38. Длина волны плазмонов в GaAs с различной электронной концентрацией при различных уровнях легирования. Черные кружочки — экспериментальные значения, штриховая линия — зависимость $n^{-1/2}$. Отклонения обусловлены непараболическостью электронной массы (ср. рис. 9.42, б). Данные из [641]

9.8. Решеточное поглощение

В то время как в элементарных полупроводниках Si и Ge оптические фононы не взаимодействуют с излучением (инфракрасным) в силу соответствующей симметрии кристалла [642], в сложных полупроводниках такое взаимодействие весьма интенсивно. Соответствующий обзор можно найти в [643].

9.8.1. Диэлектрическая постоянная. Диэлектрическая постоянная (с учетом параметра затухания Γ) в окрестности энергии оптического фонона дается выражением (ср. (5.49))

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \left(\frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \right). \quad (9.62)$$

¹⁾ Значительно большая плотность свободных электронов в металлах сдвигает плазменные частоты в УФ-диапазон, что объясняет отражение видимого излучения от металлов и их УФ-прозрачность.

Дисперсионное соотношение (без затухания) может быть записано как

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - \omega^2/\omega_{LO}^2} = \varepsilon(\infty) \left[1 + \frac{f}{1 - \omega^2/\omega_{LO}^2} \right]. \quad (9.63)$$

Соответствующая сила осциллятора (ср. с (D.10)) есть $f = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(\infty)}$. С учетом LST-соотношения (5.48) сила осциллятора

$$f = \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2} \approx 2 \frac{\omega_{LO}\omega_{TO}}{\omega_{TO}^2} \quad (9.64)$$

пропорциональна расщеплению $\Delta_{LT} = \omega_{LO} - \omega_{TO}$ между частотами продольного и поперечного оптических фононов. Приближение (9.64) справедливо при $\Delta_{LT} \ll \omega_{TO}$.

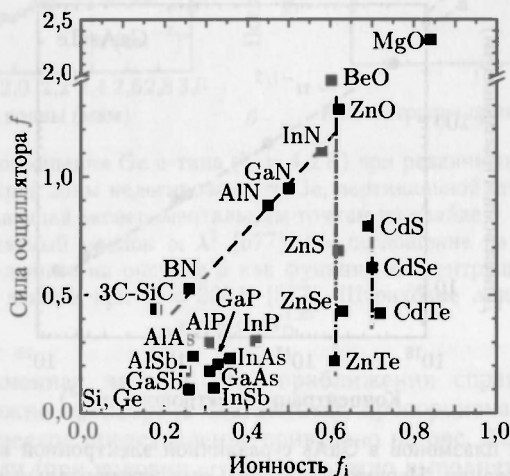


Рис. 9.39. Сила осциллятора f (9.64) решеточного поглощения для различных IV–IV, III–V и II–VI полупроводников как функция ионности f_i . Штриховая линия — линейная зависимость от ионности для близких приведенных масс, штрихпунктирная линия проведена для близких значений ионностей и различных масс

Сила осциллятора возрастает с ростом степени ионности, т.е. разности электроотрицательностей атомов в элементарной ячейке (рис. 9.39). Кроме того, сила осциллятора зависит от приведенной массы и высокочастотной поляризуемости, что можно заметить, например, в экспериментах с рядом Zn-содержащих материалов с одинаковой ионностью. А для совокупности нитридов влияние эффективной массы довольно слабое, поскольку в этом случае приведенная масса в основном определяется значительно меньшей массой атома азота.

9.8.2. Полоса остаточного излучения. Поглощение электромагнитного излучения оптическими фононами описывается диэлектрической функцией (9.62). Для малого затухания, т.е. $\Gamma \ll \Delta_{LT}$, диэлектрическая константа отрицательна для частот между ω_{LO} и ω_{TO} . Согласно формуле $\varepsilon_r = n_r^2 - \kappa^2$, для этих частот κ^2 много больше, чем n_r^2 . Следовательно, при этом коэффициент отражения (9.9) должен быть близок к единице. Этот энергетический диапазон называется полосой остаточного излучения. Этот термин происходит от многократных отражений в этом диапазоне волн, подавляющих соседние спектральные области и обуславливающих достижение определенной монохроматичности в дальней инфракрасной области спектра.

В пределах полосы остаточного излучения поглощение в полупроводнике очень велико (рис. 9.40).

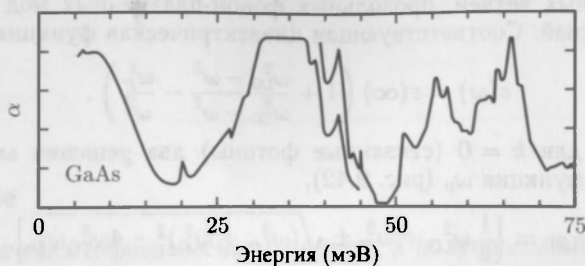


Рис. 9.40. Поглощение в GaAs в дальнем ИК-диапазоне. В области близ 35 МэВ имеется полоса остаточного излучения с высоким поглощением за счет оптических фононов [192, 644]

9.8.3. Поляритоны. Связанное распространение фононов и электромагнитного излучения описывается (без учета затухания фононов) уравнением

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \left(\frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \right) = \frac{c^2 k^2}{\omega^2}. \quad (9.65)$$

Существуют две ветви таких распространяющихся волн (действительные k):

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \left(\omega_{LO}^2 + \frac{c^2 k^2}{\varepsilon(\infty)} \right) \pm \left[\frac{1}{4} \left(\omega_{LO}^2 + \frac{c^2 k^2}{\varepsilon(\infty)} \right)^2 - \left(\frac{c^2 k^2 \omega_{TO}^2}{\varepsilon(\infty)} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (9.66)$$

При $k = 0$ (9.65) имеет два решения: $\omega = \omega_{LO}$ и $\omega = kc/\sqrt{\varepsilon(0)}$. Для больших k отсюда находим $\omega = \omega_{TO}$ и $\omega = kc/\sqrt{\varepsilon(\infty)}$. Поведение этих решений при любых k демонстрируют графики на рис. 9.41. Обе ветви имеют фонон- и фотонподобные части. Связанное состояние между фононом и фотонным полем называют фонон-поляритоном.

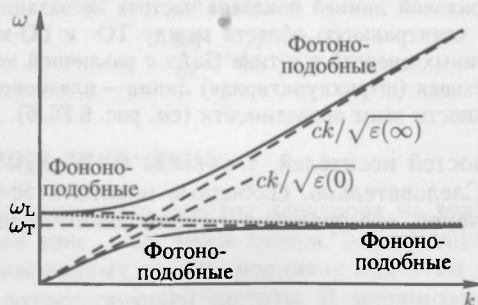


Рис. 9.41. Дисперсия поляритонов. Точечные линии показывают дисперсию чисто мнимого волнового вектора с абсолютной величиной k

В частотном интервале $[\omega_{TO}, \omega_{LO}]$ волновой вектор полностью мнимый, $k = i\tilde{k}$, с действительным \tilde{k} . При этом существует единственное решение, показанное на рис. 9.41 штриховой линией,

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \left(\omega_{LO}^2 + \frac{c^2 \tilde{k}^2}{\varepsilon(\infty)} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\omega_{LO}^2 + \frac{c^2 \tilde{k}^2}{\varepsilon(\infty)} \right)^2 + \left(\frac{c^2 \tilde{k}^2 \omega_{TO}^2}{\varepsilon(\infty)} \right)^2}. \quad (9.67)$$

9.8.4. Фонон-плазмонное взаимодействие. Взаимодействие фононов и плазмонов в спектральном диапазоне остаточного излучения приводит к развитию двух новых колебательных ветвей, продольных фонон-плазмонных мод (LPP+ и LPP-) с обычной дисперсией. Соответствующая диэлектрическая функция

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right). \quad (9.68)$$

При $\varepsilon(\omega) = 0$ для $k = 0$ (связанные фотоны) два решения ω_{LPP+} и ω_{LPP-} не пересекаются как функция ω_p (рис. 9.42),

$$\omega_{LPP} = \left[\frac{1}{2} \omega_{LO}^2 + \omega_p^2 \pm \sqrt{(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_{LO}^2\omega_p^2} \right]. \quad (9.69)$$

При малых плазменных частотах $\omega_{LPP+} = \omega_{LO}$, т. е. оптические фононы связываются с электромагнитным полем без изменений. При этом $\omega_{LPP-} = \omega_p$.

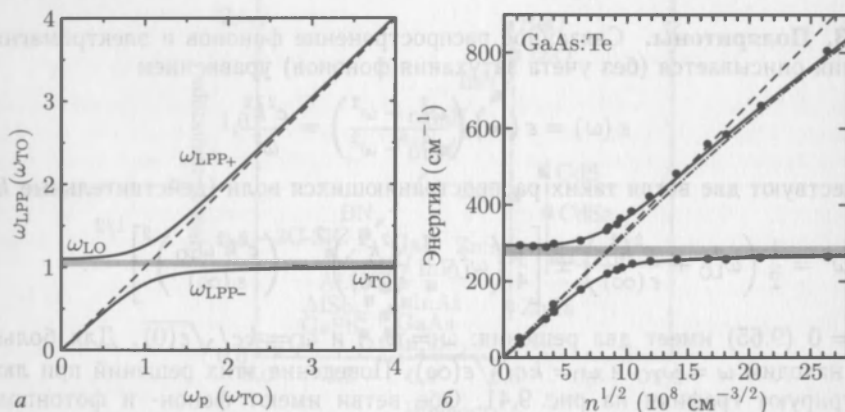


Рис. 9.42. *а* — частоты связанных продольных фонон-плазмонных мод (LPP) как функция плазменной частоты. Штриховой линией показана частота несвязанного плазмона ($\omega = \omega_p$). Серая полоса показывает спектральную область между ТО- и LO-модами. *б* — экспериментальные данные поляритонных энергий в *p*-типе GaAs с различной концентрацией носителей $\omega_p \propto \sqrt{nt^*}$ (9.59). Штриховая (штрихпунктирная) линия — плазменная частота ω_p без учета (с учетом) непараболичности зоны проводимости (см. рис. 6.26, б). Данные из [641, 645]

Для больших плотностей носителей, т. е. когда $\omega_p \gg \omega_{LO}$, мы находим $\omega_{LPP-} = \omega_{TO}$ и $\omega_{LPP+} = \omega_p$. Следовательно, свободные носители эффективно экранируют электрическое поле фононов, что приводит к увеличению частот ТО- и LO-фононов.

10 РЕКОМБИНАЦИЯ

10.1. Введение

В термодинамически неравновесных условиях в полупроводниках могут присутствовать избыточные заряды, возникающие, например, при инжекции из соответствующих контактов, облучении электронным лучом либо оптическим излучением с энергией квантов, большей ширины запрещенной зоны. После прекращения внешнего возбуждения полупроводник спустя какое-то время возвратится к равновесному состоянию. Рекомбинацией в обобщенном смысле можно назвать релаксацию носителей в состояние с более низкой энергией и соответствующее высвобождение избыточной энергии. Этот термин сначала использовался только для описания аннигиляции электронно-дырочной пары, возникшей при поглощении фотона, однако теперь он используется при описании и любых других рекомбинационных механизмов (см. справочник [646]).

Рассмотрим простейший случай возбуждения носителей с постоянным темпом G (число носителей в единице объема за единицу времени). В стационарных условиях (после окончания всех переходных процессов) в полупроводнике установится постоянная плотность избыточного заряда n . При этом генерация в точности компенсируется рекомбинационными процессами. Более того, согласно известному принципу детального равновесия каждый микроскопический процесс возбуждения компенсируется за счет точно такого же обратного процесса. Если временная константа последнего есть τ , избыточная концентрация $n = G\tau$, как это следует из стационарного ($dn/dt = 0$) решения уравнения релаксации

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau}. \quad (10.1)$$

10.2. Рекомбинация зона–зона

Рекомбинация зона–зона — это переход электрона из зоны проводимости на пустое место в валентной зоне, или, иначе говоря, аннигиляция электрона с дыркой. В так называемых прямозонных полупроводниках при этом происходит испускание оптического фотона соответствующей частоты. В непрямозонных полупроводниках, где дно зоны проводимости и потолок валентной зоны центрированы при существенно различающихся значениях квазиимпульса, испускание фотона требует дополнительного участия фонона и поэтому значительно менее вероятно.

10.2.1. Спонтанная эмиссия. Рассмотрим спонтанную рекомбинацию электрона с энергией E_e и дырки с энергией E_h (рис. 10.1, а). Соответствующая постоянная процесса $C(E_e, E_h)$ пропорциональна квадрату матричного элемента оптического перехода (см. раздел 9.4). Из общих соображений темп спонтанной рекомбинации τ_{sp} с испусканием фотона с энергией $E \geq E_c - E_v = E_g$ (предполагая выполнение

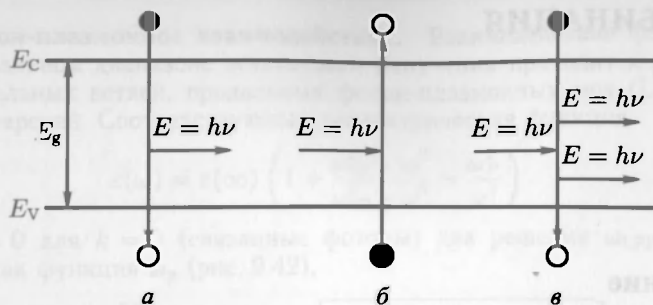


Рис. 10.1. Рекомбинационные процессы зона-зона: *a* — спонтанная эмиссия, *б* — поглощение и *в* — стимулированная эмиссия. Черные (пустые) кружки соответствуют заполненным (незаполненным) электронным состояниям

закона сохранения энергии $E = E_e - E_h$, но без требования сохранения квазиимпульса, как, например, в плотной плазме [647]) можно записать

$$r_{sp}(E) = \int_{E_c}^{\infty} dE_e \int_{-\infty}^{E_v} dE_h C(E_e, E_h) D_e(E_e) f_e(E_e) D_h(E_h) f_h(E_h) \delta(E - E_e + E_h) =$$

$$= \int_{E_c}^{E+E_v} dE_e C(E_e, E_e - E) \cdot D_e(E_e) f_e(E_e) D_h(E_e - E) f_h(E_e - E), \quad (10.2)$$

где $f_h = 1 - f_e$ — функция распределения дырок.

Форма линии рекомбинации зона-зона с учетом закона сохранения квазиимпульса¹⁾ пропорциональна совместной плотности состояний (9.23) и фермиевской функции распределения. При малых уровнях возбуждения и малом уровне легирования фермиевское распределение аппроксимируется больцмановским, что дает

$$I(E) \propto \sqrt{(E - E_g)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (10.3)$$

На рис. 10.2 приведен экспериментальный спектр спонтанного излучения, хорошо согласующийся с формулой (10.3). Расчетная полуширина линии, равная $1,7954 kT$, при $T = 300$ К составляет 46 МэВ.

Темп излучательной рекомбинации в непрямозонных полупроводниках значительно меньше из-за необходимости участия в процессе дополнительной частицы — фонона. Для кремния, например, внутренняя квантовая эффективность излучательной рекомбинации $\sim 10^{-6}$ согласно результатам [648]. Для германия энергия прямого оптического перехода близка к энергии основного L - Γ -перехода, сопровождающегося излучением (поглощением) фонона (рис. 9.11). Разность соответствующих энергий, равная в ненапряженном кристалле 136 МэВ, может быть уменьшена за счет растягивающих деформаций. Кроме того, прямые переходы становятся предпочтительными в случае сильного p -легирования, когда электроны заполняют состояния в окрестности L -минимума (см. раздел 9.5.13). При этом появляется возможность наблюдать прямую рекомбинацию из Γ -минимума зоны проводимости [649], а разность соответствующих энергий уменьшается до 100 МэВ.

¹⁾ Здесь мы пренебрегаем экситонными эффектами, предполагая $kT \gg E_x^b$.

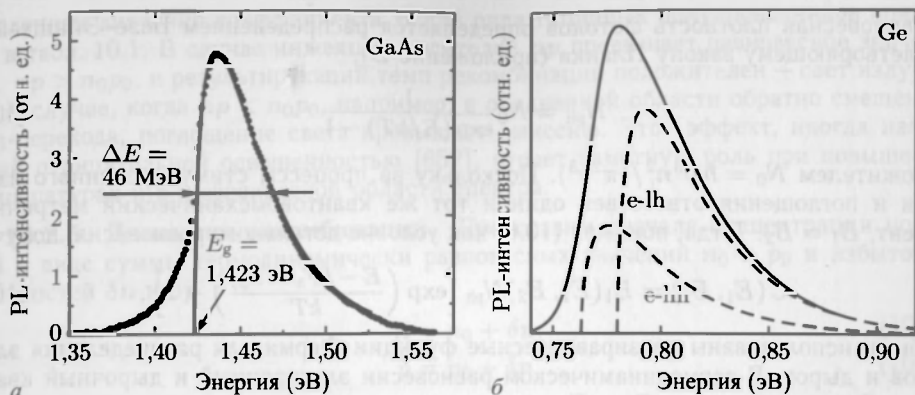


Рис. 10.2. *а* — спектр фотолуминесценции LPE выращенного эпитаксиального GaAs слоя при комнатной температуре и малой интенсивности (10 Вт/см^2) фотовозбуждения ($\lambda = 647 \text{ нм}$). Сплошная линия отвечает формуле (10.3) с $E_g = 1,423 \text{ эВ}$ и $T = 293 \text{ К}$. *б* — прямая (e_f-h_f) рекомбинация в сильно легированном 10^{19} см^{-3} *п*-типа германиевом слое (тощиной 1 мкм) на кремнии (100) с биаксиальными (термическими) растягивающими напряжениями. Обусловленное механическим напряжением расщепление края валентной зоны (рис. 6.38) привело к уширению линии. Вклад составляющих ее переходов $e-hh$ и $e-lh$ показан штриховыми линиями (по (10.3)) [649]

10.2.2. Поглощение. Аналогично рассматривается и обратный процесс поглощения фотона рис. 10.1, *б*, когда электрон переходит из занятого состояния в валентной зоне в свободное в зоне проводимости. Его характеризует темп, пропорциональный числу падающих фотонов соответствующей энергии $N_{ph}(E)$,

$$r_{abs}(E) = \int_{E_c}^{E+E_v} dE_e B_1(E_e, E_e - E) \times D_e(E_e)(1 - f_e(E_e)) D_h(E_e - E)(1 - f_h(E_e - E)) N_{ph}(E), \quad (10.4)$$

где $B_1 = B_1(E_e, E_e - E)$ — соответствующий коэффициент.

10.2.3. Стимулированная эмиссия фотона. В этом случае падающий фотон стимулирует (запускает) переход электрона из зоны проводимости на пустое состояние валентной зоны. Существенно, что в этом процессе новый фотон испускается в фазе с инициирующим (рис. 10.1, *в*). Соответствующий темп (с коэффициентом B_2) равен

$$r_{st}(E) = \int_{E_c}^{E+E_v} dE_e B_2(E_e, E_e - E) \cdot D_e(E_e) f_n(E_e) D_h(E_e - E) f_p(E_e - E) N_{ph}(E). \quad (10.5)$$

10.2.4. Результирующий темп рекомбинации. В термодинамическом равновесии выполняется очевидное условие

$$r_{sp}(E) + r_{st}(E) = r_{abs}(E). \quad (10.6)$$

Равновесная плотность фотонов определяется распределением Бозе-Эйнштейна, удовлетворяющему закону Планка (приложение D),

$$N_{ph} = N_0 \frac{1}{\exp(E/kT) - 1} \quad (10.7)$$

с множителем $N_0 = \hbar\omega^3 n^2 / (\pi^2 c^3)$. Поскольку за процессы стимулированного излучения и поглощения ответствен один и тот же квантовомеханический матричный элемент, $B_1 = B_2$. Тогда, понимая (10.6) как условие детального равновесия, получим

$$C(E_1, E_2) = B_1(E_1, E_2) N_{ph} \left[\exp \left(\frac{E - (F_n - F_p)}{kT} \right) - 1 \right], \quad (10.8)$$

где были использованы квазиравновесные функции Ферми для распределения электронов и дырок. В термодинамическом равновесии электронный и дырочный квазиуровни Ферми совпадают $F_n = F_p$, что дает

$$C(E_1, E_2) = N_0 B_1(E_1, E_2) = B. \quad (10.9)$$

Если постоянная B , называемая коэффициентом бимолекулярной рекомбинации, не зависит от энергии, выражение для результирующего темпа рекомбинации может быть аналитически проинтегрировано, что дает

$$r_B = \int_{E_g}^{\infty} [r_{sp}(E) + r_{st}(E) - r_{abs}(E)] dE = Bnp \left[1 - \exp \left(-\frac{F_n - F_p}{kT} \right) \right]. \quad (10.10)$$

В термодинамическом равновесии очевидно, что $r_B = 0$, т. е. темп рекомбинации Bnp равен темпу термогенерации

$$G_{th} = Bn_0p_0. \quad (10.11)$$

Бимолекулярная форма записи рекомбинационного процесса используется и в теории Шокли-Рида-Холла (SRH) [650, 651] безызлучательной рекомбинации через глубокие уровни

$$r_B = B(np - n_0p_0). \quad (10.12)$$

Таблица 10.1

Коэффициент бимолекулярной рекомбинации B при комнатной температуре для ряда полупроводников. Данные для GaN из [653], Si из [654], SiC из [655], другие значения из [656]

Материал	B (см ³ /с)
GaN	$1,1 \cdot 10^{-8}$
GaAs	$1,0 \cdot 10^{-10}$
AlAs	$7,5 \cdot 10^{-11}$
InP	$6,0 \cdot 10^{-11}$
InAs	$2,1 \cdot 10^{-11}$
4H-SiC	$1,5 \cdot 10^{-12}$
Si	$1,1 \cdot 10^{-14}$
GaP	$3,0 \cdot 10^{-15}$

Численные значения коэффициента B для ряда типичных полупроводников приведены в табл. 10.1. В случае инжекции носителей np превышает равновесное значение, т. е. $np > n_0 p_0$, и результирующий темп рекомбинации положителен — свет излучается. В случае, когда $np < n_0 p_0$, например, в обедненной области обратно смещенного р-п-перехода, поглощение света превышает эмиссию. Этот эффект, иногда называемый отрицательной освещенностью [652], играет заметную роль при повышенных температурах и в инфракрасной области спектра.

10.2.5. Динамика рекомбинации. Представим сначала концентрации носителей в виде суммы термодинамически равновесных значений n_0 и p_0 и избыточных плотностей δn и δp

$$n = n_0 + \delta n, \quad (10.13a)$$

$$p = p_0 + \delta p. \quad (10.13b)$$

При этом, рассматривая только электронейтральное возбуждение, будем считать $\delta n = \delta p$. Очевидно, что для временных производных выполняется равенство $\partial n / \partial t = \partial \delta n / \partial t$. Тогда динамическое уравнение

$$\dot{n} = \dot{p} = -Bnp + G_{th} = -B(np - n_0 p_0) = -B(np - n^2) \quad (10.14)$$

можно записать как

$$\frac{\partial \delta p}{\partial t} = -B(n_0 \delta p + p_0 \delta p + \delta n \delta p). \quad (10.15)$$

Его общим решением является

$$\delta p(t) = \frac{(n_0 + p_0)\delta p(0)}{[n_0 + p_0 + \delta p(0)] \exp[Bt(n_0 + p_0)] - \delta p(0)}. \quad (10.16)$$

Далее мы будем обсуждать приближенные решения (10.15). Сначала рассмотрим случай малых (и нейтральных) возбуждений, т. е. $\delta n = \delta p \ll n_0, p_0$. При этом динамическое уравнение

$$\frac{\partial \delta p}{\partial t} = -B(n_0 + p_0)\delta p \quad (10.17)$$

дает экспоненциальный спад плотности избыточных носителей с постоянной времени

$$\tau = \frac{1}{B(n_0 + p_0)}. \quad (10.18)$$

Для полупроводника п-типа, где $n_0 \gg p_0$, время жизни неосновных носителей τ_p есть

$$\tau_p = \frac{1}{Bn_0}. \quad (10.19)$$

В режимах сильной инжекции, когда плотность неравновесных носителей очень велика, т. е. когда $n \approx p \gg n_0, p_0$, кинетика подчиняется уравнению

$$\frac{\partial \delta p}{\partial t} = -B(\delta p)^2, \quad (10.20)$$

что приводит к гиперболической форме переходного процесса

$$\delta p(t) = \frac{\delta p(0)}{1 + Bt\delta p(0)}. \quad (10.21)$$

Здесь $\delta p(0)$ — избыточная концентрация в начальный момент времени $t = 0$. Такой тип релаксации называют гиперболическим, а характер рекомбинации — бимолекулярным. Формально здесь можно записать и постоянную времени экспоненциального спада $\tau^{-1} = B\delta p(t)$, зависящую от времени или концентрации.

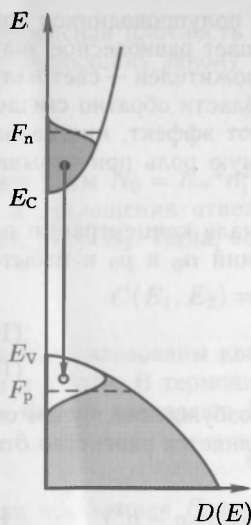


Рис. 10.3. Распределение носителей заряда в условиях инверсной заселенности, необходимой для реализации лазерного режима. Затемненные области условно показывают состояния, занятые электронами. Стрелкой показан фотостимулированный переход электрон-дырка

режима. Заметим, что, строго говоря, для его реализации требуется выполнение и ряда других условий, обсуждаемых в разделе 22.4.

10.2.6. Лазерный режим. Рассмотрим результирующий темп стимулированной эмиссии и поглощения

$$r_{st}(E) - r_{abs}(E) = \left[1 - \exp \left(\frac{E - (F_n - F_p)}{kT} \right) \right] \times \\ \times \int_{E_c}^{E+E_v} dE_e B D_e(E_e) f_e(E_e) D_h(E_e - E) \times \\ \times f_h(E_e - E) N_{ph}(E). \quad (10.22)$$

Для фотона с энергией $E = \hbar\omega$ эта величина только тогда больше нуля (эмиссия доминирует над поглощением), когда

$$F_n - F_p > E \geq E_g. \quad (10.23)$$

Эту ситуацию, когда разность квазиуровней Ферми превышает ширину запрещенной зоны, называют инверсией заселенности, поскольку при этом состоянии у дна зоны проводимости оказываются более заполненными, чем электронные состояния у потолка валентной зоны (см. рис. 10.3). При этом энергия входящего оптического излучения E будет в целом усиливаться за счет стимулированной эмиссии фотонов. Соотношения (10.23) называют термодинамическим условием существования лазерного

10.3. Рекомбинация свободных экситонов

10.3.1. Свободные экситоны. Наблюдение экситонов в полупроводниках с малой энергией связи экситонов (таких как GaAs) возможно лишь при достаточно низких температурах. Однако в полупроводниках с сильно связанными экситонами рекомбинация через состояния свободных экситонов наблюдалась даже при комнатных температурах, как это показано на рис. 10.4 для ZnO.

На рис. 10.5 показан спектр излучательной рекомбинации в кремнии при низких температурах. В чистом кремнии наблюдалась экситонная рекомбинация (см. раздел 10.4) с участием акустических (I^A) и оптических (I^O) фононов. Слабо наблюдаемая бесфононная линия (I^0) в сверхчистом кремнии запрещена.

10.3.2. Рекомбинация связанных экситонов. Экситоны, в принципе, могут локализоваться на примесях или других флуктуациях потенциала и только лишь после этого рекомбинировать [659, 660]. Экситоны могут быть связаны как нейтральными, так и заряженными примесями (донорами или акцепторами). Кроме того, они могут быть связаны на изоэлектронных примесях, наиболее ярким примером которых служит N в GaP [661] (см. раздел 9.5.10), или изоэлектронных кластерах [662]. Рекомбинация экситонов, локализованных в квантовых ямах (раздел 11.4) или в квантовых точках (раздел 13.3.4), будет рассмотрена позже.

соответственно, символ (D^+, X) отвечает аннигиляции экситона, связанного на заряженном доноре, а (A^0, X) — на нейтральном акцепторе.

Значения энергии связи экситона на доноре в различных полупроводниках приведены в табл. 10.2. В соответствии с результатами [663] (D^0, X) комплекс стабилен, когда $0 < \sigma = m^*/m_h^* < 0,43$. Люминесцентный пик (D^+, X) может находиться как справа, так и слева от пика рекомбинации (D^0, X) . Это зависит от величины отношения масс σ (при $\sigma < 0,2$, $Q^* < Q$, а при $\sigma > 0,2$, $Q^* > Q$) [663], что справедливо и для многих других полупроводников: GaAs, GaN, CdS и ZnSe.

Таблица 10.2

Энергия локализации экситонов на примесях (в том числе и ионизованных D^+ и A^-) в различных полупроводниках. σ — отношение эффективных масс электрона и дырки (полярона). ЕМА: водородоподобная модель ионизованного донора (акцептора)

Материал	Донор	Q (МэВ)	Q^* (МэВ)	Q^*/Q	σ	
GaAs	ЕМА	0,88	1,8	2,0	0,28	[668]
	Zn	8,1	31,1	3,8		[669]
GaN	ЕМА	6,8	11,2	1,6	0,36	[670]
	Mg	20				[671]
AlN	Si	16				[671]
	Mg	40				
CdS	ЕМА	6,6	3,8	0,6	0,17	[672]
ZnSe	AL	4,9	5,4	1,1	0,27	[673, 674]
	Ga	5,1	6,6	1,3		
	In	5,4	7,5	1,4		
ZnO	Al	15,5	3,4	0,21	0,3	[675]
	Ga	16,1	4,1	0,25		
	In	19,2	8,5	0,44		

Рекомбинационный спектр кремния, обусловленный экситонами с участием атомов фосфора (доноров), показан на рис. 10.5. Здесь (D^0, X) — переход в Si:P, отмеченный символом P^0 , $Q = 6$ МэВ. Остальные P-связанные переходы рассмотрены в [658].

В кремнии энергия связи экситона на примеси составляет примерно одну десятую энергии примесного уровня (правило Хейнса [659, 664]), т. е. $Q/E_D^0 \approx Q/E_A^0 \approx 0,1$ (рис. 10.6, а). Для GaP были найдены несколько отличающиеся аппроксимации: $Q = 0,26E_D^0 - 7$ МэВ и $Q = 0,056E_A^0 + 3$ МэВ [661], а для доноров в ZnO $Q = 0,365E_D^0 - 3,8$ МэВ (рис. 10.6, б) [665].

На рис. 10.7 показан рекомбинационный спектр GaAs:C, демонстрирующий рекомбинацию экситонов, связанных на акцепторе (углероде) и на мелких донорах. Можно отметить, что энергия связи экситона на ионизованном (заряженном) доноре (D^+) несколько больше, чем на нейтральном (D^0).

Изменение концентрации какой либо специфической примеси и наблюдение соответствующих изменений интенсивности пика (D^0, X) перехода позволяют идентифицировать химическую природу примеси, связывающей экситон. Это достигается сравнением результатов в различных образцах или, более элегантно, введением различных радиоактивных изотопов. Это показано на рис. 10.8 для In в ZnO, в котором пик перехода ($^{111}\text{In}, X$) исчезает после характерного времени (около 97 часов)

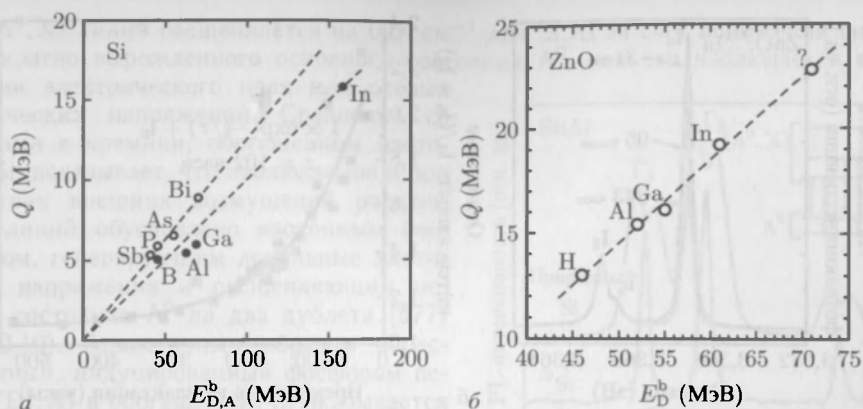


Рис. 10.6. Энергия Q , необходимая для отрыва экситона от нейтральной примеси (10.24), как функция энергии ионизации E_D (пустые кружки) или E_A (черные кружки) примесных атомов, введенных в кремний (а) (экспериментальные данные из [664]) и в ZnO (б) (экспериментальные данные из [665])

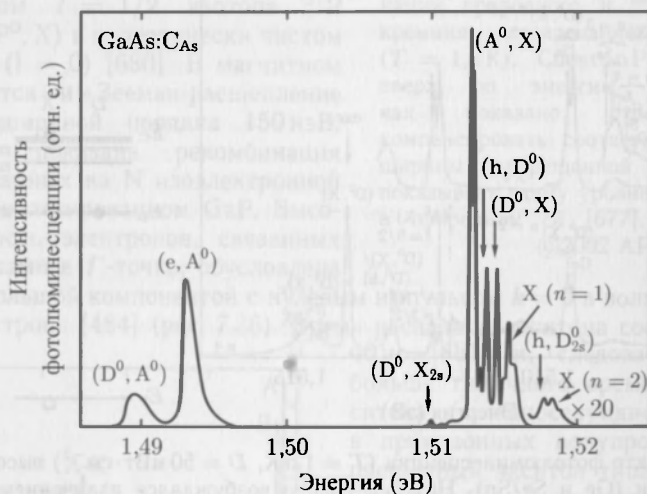


Рис. 10.7. Спектр фотолуминесценции ($T = 2$ K, $D = 10$ мВт·см⁻²) GaAs:C_{As} ($N_A = 10^{14}$ см⁻³) с донорно- и акцепторно-связанной экситонной рекомбинацией в окрестности 1,512 эВ, рекомбинация (e, A^0) , (h, D^0) и (D^0, A^0) донорно-акцепторных пар и свободных экситонов [668]

радиоактивного распада ^{111}In в стабильный ^{111}Cd . В таких экспериментах, однако, следует учитывать, что продукты распада и сопровождающее излучение высоких энергий могут приводить к образованию новых электронных и структурных дефектов в образце.

Люминесцентный пик, обозначенный на рис. 10.7 как $(D^0, X)_{2s}$, называют двух-электронным спутником (TES) [666]. Спектры TES высокого разрешения в GaAs [388, 667] показаны на рис. 10.9, а. Физическая модель, интерпретирующая TES-рекомбинацию как (D^0, X) процесс с одновременным возбуждением донора, схематически показана на рис. 10.9, б, где можно наблюдать водородоподобную серию линий

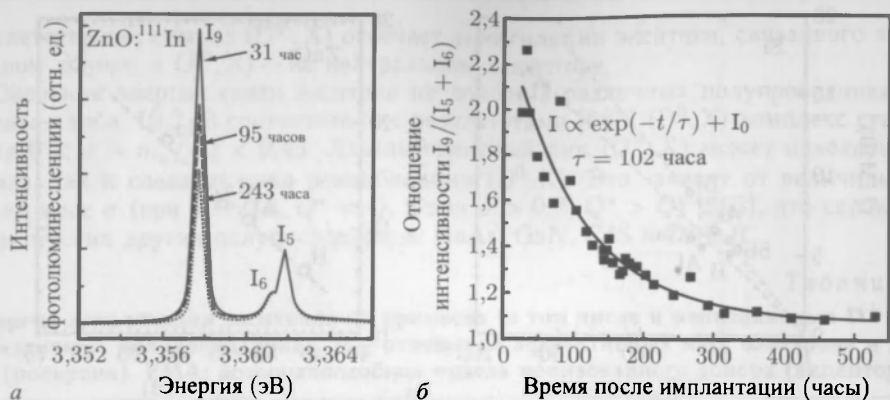


Рис. 10.8. *а* — низкотемпературные спектры фотолюминесценции ZnO имплантированного ^{111}In , формирующие так называемую I_9 -линию. Показаны спектры, измеренные спустя различное время после имплантации. *б* — интенсивность I_9 -линии как функция времени [678]

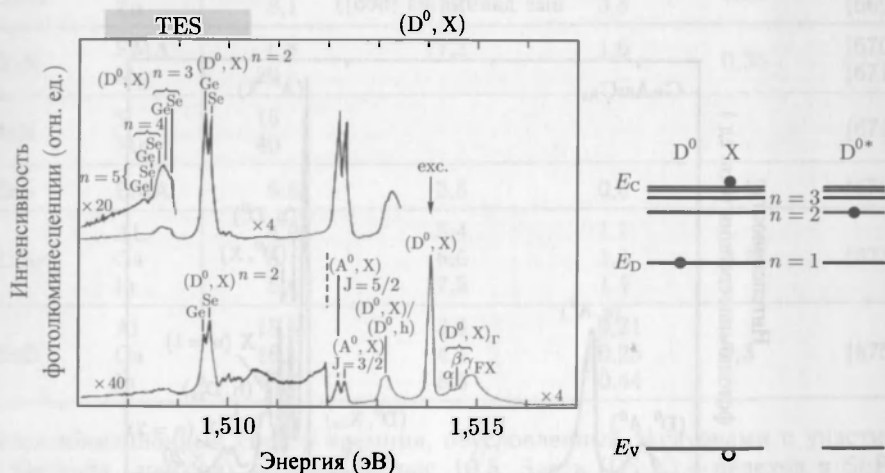


Рис. 10.9. *а* — спектр фотолюминесценции ($T = 1,5 \text{ K}$, $D = 50 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$) высокочистого GaAs с двумя донорами (Ge и Se/Sn). Нижний спектр возбуждался излучением с энергией, на 6 МэВ превышавшей ширину запрещенной зоны. Верхний же спектр резонансно возбуждался совокупностью лазерных воздействий на (D^0, X) переход и демонстрировал состояния (уровни) $n = 2, 3, 4$, и 5 TES. Здесь α , β , γ обозначают возбужденные состояния (D^0, X) комплекса, обусловленные вращательным моментом дырок [667]. *б* — схематичное представление TES-процесса $n = 2$, слева — начальное, а справа — конечное состояние

с $n = 2, 3, \dots$ энергиями

$$E_{\text{TES}}^n = E_{(D^0, X)} - E_D^h \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (10.25)$$

Влияние изотопного разупорядочения на уширение и расщепление примесных состояний экситона исследовано в работах [676, 677]. Рекомбинация экситонов, связанных на примесных атомах Al, Ga и In в природном кремнии (92,23% ^{28}Si , 4,67% ^{29}Si , 3,10% ^{30}Si), расщепляется на три линии за счет долино-орбитального расщепления [679] электронных состояний в зонных минимумах (рис. 10.10). Каждая из

этих (A^0, X) линий расщепляется на $0,01 \text{ см}^{-1}$ для Si:Al за счет понижения симметрии 4-кратно вырожденного основного состояния A^0 , как это наблюдается в присутствии электрического поля или осевых механических напряжений. Сравнение со спектрами в кремнии, обогащенном изотопом ^{28}Si , показывает, что наблюдаемое и при отсутствии внешних возмущений расщепление линий обусловлено изотопным беспорядком, генерирующим локальные хаотические напряжения и расщепляющим основное состояние A^0 на два дублета [677] (рис. 10.10). Аналогичным образом нерасщепленный, индуцированный фосфором переход (D^0, X) в обогащенном Si оказывается много уже ($< 40 \text{ МэВ}$), чем в природном Si (330 МэВ) [676].

При высоком разрешении рекомбинационного пика наблюдается и сверхтонкое расщепление (485 кэВ), обусловленное ядерным спином $I = 1/2$ изотопа ^{31}P ($2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) (P^0, X) в изотопически чистом ($99,991\%$) ^{28}Si ($I = 0$) [680]. В магнитном поле наблюдается и Зееман-расщепление линий с полушириной порядка 150 нэВ . На рис. 10.11 показана рекомбинация экситонов, связанных на N изоэлектронной примеси в слабо легированном GaP. Высокая интенсивность электронов, связанных на азоте с дырками в Γ -точке, обусловлена сравнительно большой компонентой с нулевым импульсом $k = 0$ в волновой функции связанного электрона [484] (рис. 7.36). Время распада A-экситона составляет около

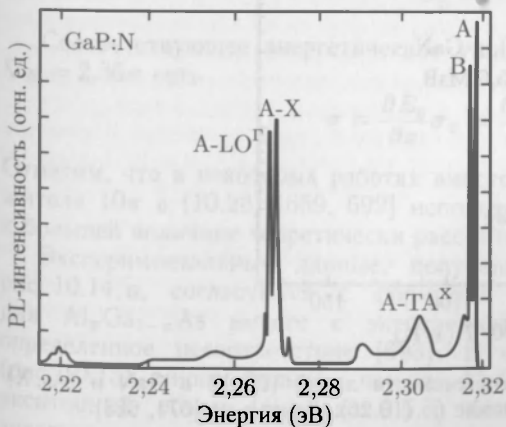


Рис. 10.11. Спектр фотolumинесценции ($T = 4,2 \text{ К}$) GaP:N ($N_N \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). А-экситон связан на уединенном атоме азота (см. рис. 9.24) [484]

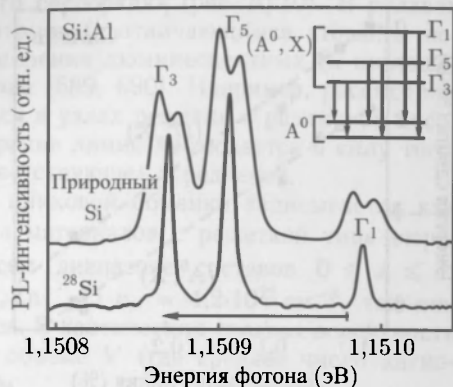


Рис. 10.10. Спектр фотolumинесценции высокого разрешения (A^0, X) рекомбинации природного и ^{28}Si -обогащенного кремния, легированного алюминием ($T = 1,8 \text{ К}$). Спектр PL ^{28}Si сдвинут вверх по энергии на $0,114 \text{ МэВ}$, как показано стрелкой, чтобы компенсировать соответствующий сдвиг ширины запрещенной зоны. Врезка показывает схему уровней рекомбинации в природном Si [677], с разрешения ©2002 APS

40 нс [681] и, следовательно, много больше типичного времени жизни экситона (в наносекундном диапазоне) в прямозонных полупроводниках. Запрещенный экситон типа В имеет значительно большее время жизни — около 4 мкс [681].

При изучении In в GaAs было установлено, что ниже концентраций $N_{\text{In}} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ индий не является изоэлектронной примесью замещения, но результативно участвует в формировании псевдобинарных систем (раздел 6.4). Рекомбинация экситонов, связанных уединенным атомом In или парой In-In, не была обнаружена. Энергетический сдвиг донор- или акцепторсвязанных экситонов при малых концентрациях In (рис. 10.12) следует зависимости ширины запрещенной

зоны, установленной при больших концентрациях In. Такое отсутствие влияния локализации связывают с малой эффективной массой электрона в InAs [369].

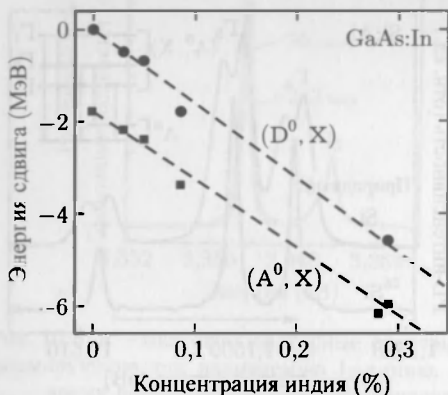


Рис. 10.12. Спектральное положение фотолюминесцентных линий экситонов, связанных на нейтральных донорах или акцепторах ($T = 2\text{ K}$) в GaAs, легированном индием при различных концентрациях последнего. Энергия отсчитана от линии связанного на доноре экситона в чистом GaAs (1,5146 эВ) [682]

интенсивности возбуждения наблюдаются и достаточно большие (содержащие более шести экситонов) комплексы [684], связанные на атомах бора (замещения) [685] или

Интенсивность люминесценции $I(T)$ в линиях связанных экситонов угасает с повышением температуры в результате ионизации экситонов с примесных уровней. Температурную зависимость $I(T)$ можно аппроксимировать формулой [683]:

$$\frac{I(T)}{I(T=0)} = \frac{1}{1 + C \cdot \exp(-E_A/(kT))}, \quad (10.26)$$

где E_A — энергия термоактивации, а C — предэкспоненциальный множитель. Довольно часто эта энергия активации равна энергии локализации $E_A = Q$ (рис. 10.13, табл. 10.2). В отдельных случаях зависимость (10.26) дополняется и другими экспоненциальными слагаемыми. Например, для акцептор-связанных экситонов в GaAs необходимо учитывать и ионизацию связанного экситона в свободный ($E_A^1 \approx Q$), и распад свободного экситона на электрон-дырочную пару ($E_A^2 \approx Q + E_X^b$) [683].

До сих пор мы обсуждали только отдельные экситоны, связанные на каких-либо связывающих центрах. Однако при большой

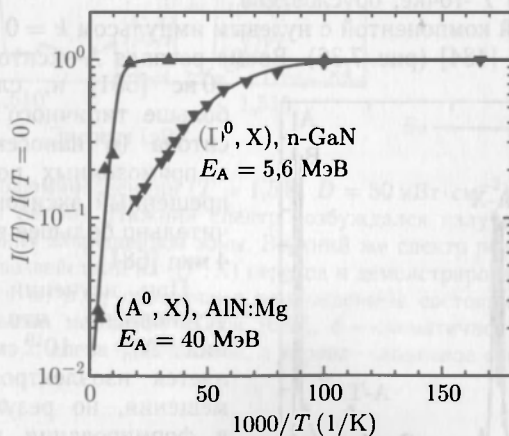


Рис. 10.13. Температурная зависимость PL-интенсивности линий (D⁰, X) в GaN и (A₀, X) в AlN:Mg. Сплошная линия — согласование по (10.26). Данные из [671, 688]

фосфора (замещения) [686] и на междоузельном Li в кремнии [687]. В многодолинных полупроводниках несколько электронов, согласно приближенной оболочечной модели связей, могут формировать связанные экситонные комплексы с довольно тонкой структурой пиков фотолюминесценции.

10.3.3. Уширение линий в сплавах. Рекомбинационные линии связанных экситонов в бинарных полупроводниковых соединениях остаются достаточно острыми (раздел 10.3.2) даже в присутствии изотопного беспорядка (рис. 10.10). В сплавах (см. раздел 3.7) хаотическое распределение атомов (с отличающимся атомным номером Z) обуславливает заметный эффект уширения люминесцентных (и поглощения) линий, так называемое сплавное уширение [689, 690]. Например, рассмотрим $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Здесь экситоны могут связываться в узлах решетки с различной координацией атомов Ga и Al. Неоднородное уширение линий наблюдается в силу того, что в условиях эксперимента происходит соответствующее усреднение.

Концентрация катионов в решетках типа цинковой обманки записывается как $c_c = 4a_0^{-3}$, где a_0 — постоянная решетки. Для материалов с решеткой типа вюртцита $c_c = 4/\sqrt{3}a^2c$. В $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, во всем диапазоне составов $0 \leq x \leq 1$, $c_c = 2,21 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, а для вюртцитного $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ $c_c = 4,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, так как постоянная решетки существенно не изменяется. В хаотических сплавах вероятность $p(N)$ найти точно N атомов Ga в заданном объеме V (где среднее число катионов $c_c V$) дается биномиальным распределением

$$p(N) = \binom{c_c V}{N} x^N (1-x)^{c_c V - N}. \quad (10.27)$$

Объем образца, где происходит люминесценция, называется экситонным объемом (ср. 9.30), что дает для свободного экситона (в водородоподобном состоянии $1s$) [689, 692]

$$V_{\text{ex}} = 10\pi a_X^3 = 10\pi \left(\frac{\hbar}{m_t} \epsilon_s a_B \right)^3. \quad (10.28)$$

Ясно, что в силу зависимости V_{ex} от соответствующих параметров материала величина V_{ex} зависит от состава x . В GaAs в экситонном объеме находится примерно $1,2 \cdot 10^6$ катионов. Соответственно в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в среднем экситонном объеме содержится $x c_c V_{\text{ex}}$ атомов Al. Флуктуации определяются среднеквадратичным отклонением (дисперсией) биномиального распределения [692]

$$\sigma_x^2 = \frac{x(1-x)}{c_c V_{\text{ex}}}. \quad (10.29)$$

Соответствующее энергетическое уширение (полуширина) спектральной линии $\nabla_E = 2,36\sigma$ есть

$$\sigma = \frac{\partial E_g}{\partial x} \sigma_x = \frac{\partial E_g}{\partial x} \sqrt{\frac{x(1-x)}{c_c V_{\text{ex}}}}. \quad (10.30)$$

Отметим, что в некоторых работах вместо квантово-механически полученного множителя 10π в (10.28) [689, 692] используется величина $4\pi/3$ [690], что приводит к большей величине теоретически рассчитываемого уширения линий.

Экспериментальные данные, полученные для $\text{Gd}_x\text{Se}_{1-x}$ и приведенные на рис. 10.14, а, согласуются с формулой (10.30), показанной и на рис. 10.14, б для $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ вместе с экспериментальными данными, демонстрирующими определенное несоответствие [693]. В сплаве $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ сплавное уширение (рис. 10.15) много больше, чем в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, из-за того, что в последнем экситонный объем (см. раздел 9.5.7) больше, чем в $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при тех же значениях x .

Расширение спектральных линий, обусловленное разупорядоченностью в сплавах, маскирует тонкую структуру линий излучательной рекомбинации в окрестности границы запрещенной зоны в бинарных полупроводниках. Зачастую при всех температурах в сплавах разрешается только одна рекомбинационная линия. Спектры

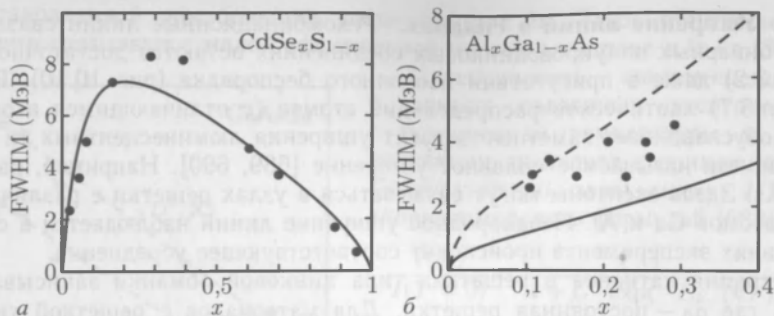


Рис. 10.14. *а* — спектральная ширина фотолюминесценции сплавов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Сплошная линия — теория в соответствии с (10.30) [689]. *б* — спектральная ширина рекомбинационной (A^0, X) линии фотолюминесценции экситона, связанного на углероде (акцепторе) в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с различным содержанием Al (в пределах прямозонности). Сплошная линия — теория ((10.30) и (10.28)), штриховая — с множителем $4\pi/3$ вместо 10π [693]

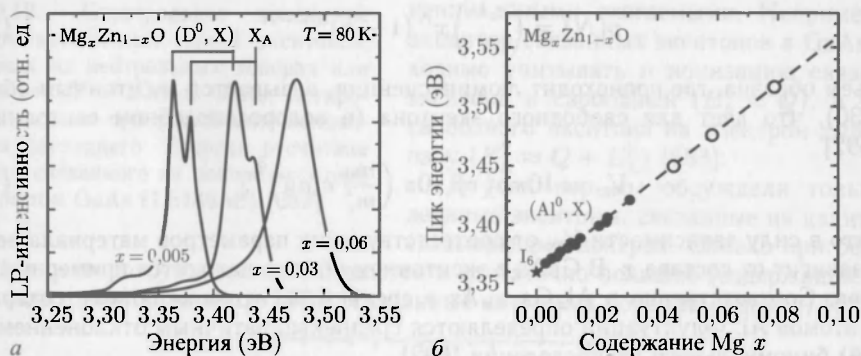


Рис. 10.15. *а* — фотолюминесцентные спектры ($T = 80\text{ K}$, масштабированы) трех образцов: сплав $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на сапфире с различным содержанием Mg, $x = 0.005$, $x = 0.03$ и $x = 0.06$ отмечены положения (D^0, X) и X_A пиков [694]. *б* — энергия пика спектра фотолюминесценции ($T = 2\text{ K}$) в ZnO (I_6 -линия, звездочки) и сплавов $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ различного состава (кружки). При $x \leq 0.03$ рекомбинационный пик (D^0, X) (Al — донор) спектрально отделен от пика рекомбинации свободного экситона (X_A). Для образцов с более высоким содержанием Mg (пустые кружки) при всех температурах присутствует только один рекомбинационный пик. Штриховая линия — согласование по методу наименьших квадратов для сплавов с $0 < x < 0.03$, справедливое и для $x > 0.03$ при низких температурах для донорно-связанных экситонов [695]

люминесценции трех различных сплавов $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, показанные на рис. 10.15, *а*, с очевидностью доказывают это утверждение (при $x > 0.03$ в спектре остается единственный пик). Температурная зависимость положения пиков люминесценции в тех же самых образцах показана на рис. 10.16. При $x = 0.05$ пики связанного экситона (Al -донор) (D^0, X) и свободного экситона еще различимы, несмотря на сплавное уширение $\sigma = 2.6\text{ МэВ}$. В этом образце при низких температурах по интенсивности доминирует линия связанного (D^0, X) экситона, а при комнатных — линия свободного экситона (X_A). При увеличении температуры оба пика сдвигаются в «красную» сторону за счет сужения ширины запрещенной зоны рис. 10.16, *а*. Пик (D_0, X) исчезает при $T > 180\text{ K}$ за счет ионизации экситона с донора ($Q \approx 15\text{ МэВ}$, также как и в чистом ZnO).

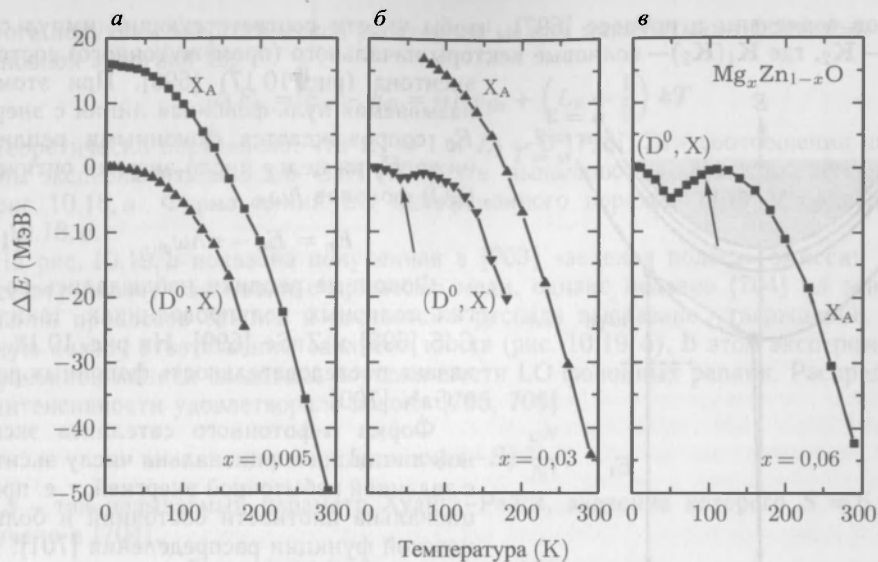


Рис. 10.16. Температурные зависимости сдвига экситонных пиков (D^0, X) и X_A в трех $Mg_xZn_{1-x}O$ сплавах с различным содержанием Mg: $x = 0,005$ (а), $x = 0,03$ (б), $x = 0,06$ (в). Энергии отсчитаны от низкотемпературного положения пика (D^0, X) [694]

При большем (промежуточном) содержании Mg ($x = 0,03$) оба пика различаются с трудом ($\sigma = 6$ МэВ), а сам (D^0, X) пик сдвигается на 2 МэВ за счет эффекта экситонной локализации в случайном потенциале разупорядоченного сплава (стрелка на рис. 10.16, б). При низких температурах экситоны вымораживаются в локальных минимумах случайного потенциала, заполнение которых отличается от больцмановского. С ростом температуры они получают возможность термализоваться, преодолевая соответствующие потенциальные барьеры, что сдвигает рекомбинационный пик к меньшим энергиям. Дальнейшее повышение температуры приводит к заполнению более высоких энергетических уровней, что сдвигает рекомбинационный пик уже в сторону больших энергий. Последующий «красный» сдвиг обусловлен сужением запрещенной зоны. Этот так называемый «S-образный» эффект зависимости $E(T)$ более подробно рассматривается в разделе 11.4.

При $x = 0,06$ наблюдается только один пик фотолюминесценции ($\sigma = 8,5$ МэВ). При низких температурах это уширенный пик связанного экситона (D^0, X) , а при повышенных температурах в нем доминирует рекомбинация свободного (X_A) (рис. 10.16, в). Здесь (рис. 10.16, в) также наблюдается «красный» сдвиг частоты при низких температурах, обусловленный термализацией экситонов в случайном потенциале, и последующий «синий» сдвиг частоты, обусловленный ионизацией экситона с примесного уровня (указанный стрелкой на рис. 10.16, в) [694]. Аналогичная ионизация связанных экситонов наблюдалась также и в $AlGaIn:N:Si$ [429, 696].

10.4. Фононные реплики

Закон сохранения импульса для свободного экситона запрещает рекомбинацию с K , отличными от нуля (для K , определенного в (9.28)). Тонкая структура этих рекомбинационных линий связана с поляритонными эффектами (см. раздел 9.5.9). Однако экситоны с большими K могут рекомбинировать, если фонон или несколько

фононов вовлечены в процесс [697], чтобы унести соответствующий импульс $\mathbf{q} = \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2$, где $\mathbf{K}_1(\mathbf{K}_2)$ — волновые векторы начального (промежуточного) состояния экситона (рис. 10.17) [698]. При этом так называемая нуль-фононная линия с энергией E_0 сопровождается фоновыми репликами ниже E_0 на целое число энергий оптических (LO) фононов $\hbar\omega_{ph}$

$$E_n = E_0 - n\hbar\omega_{ph}. \quad (10.31)$$

Фоновые реплики наблюдались во многих полярных полупроводниках, таких как CdS [698] и ZnSe [699]. На рис. 10.18, а показана последовательность фоновых реплик в GaN [700].

Форма n -фотонного спутника экситонной линии пропорциональна числу экситонов с заданной избыточной энергией, т. е. пропорциональна плотности состояний и бoльцмановской функции распределения [701].

$$I_n(E_{ex}) \propto \sqrt{E_{ex}} \exp\left(-\frac{E_{ex}}{nT}\right) w_n(E_{ex}). \quad (10.32)$$

Здесь E_{ex} обозначает кинетическую энергию экситонов. Множитель $w_n(E_{ex})$ учитывает q -зависимость матричного элемента. Как правило, она выражается степенной зависимостью

$$w_n(E_{ex}) \propto E_{ex}^{L_n}. \quad (10.33)$$

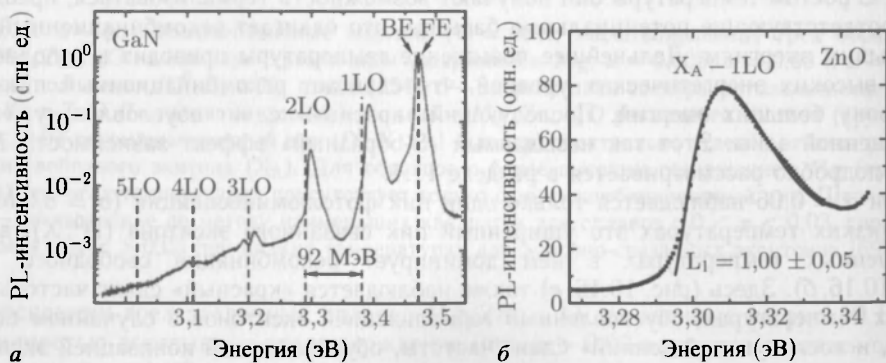


Рис. 10.18. а — спектр фотолюминесценции GaN (выращенного на SiC подложке) при $T = 50$ K. В дополнение к линиям эмиссии от свободных (FE) и связанных (BE) экситонов наблюдалось и несколько фоновых реплик (обозначенных на рис. как 1 LO–5 LO). Вертикальные штриховые линии показывают значения энергий оптического излучения, отличающиеся на целое число энергий LO-фонона ($\hbar\omega_{LO} = 92$ МэВ) от положения пика излучения свободного экситона FE [700]. б — форма пика рекомбинационного излучения с участием 1 LO-фонона при $T = 103$ K (по данным, приведенным на рис. 10.4). Экспериментальные точки здесь представлены вместе со сплошной кривой, отвечающей линейной аппроксимации (10.32) с базовыми параметрами $L_1 = 0,9$ и $E_1 = 3,2955$ эВ

В итоге получаем энергетическое расстояние между максимумами фононных реплик и основной энергией E_0

$$\Delta E_n = E_n - E_0 = n\hbar\omega_{ph} + \left(L_n + \frac{1}{2}\right)kT. \quad (10.34)$$

Теоретически определено, что $L_1 = 1$ и $L_2 = 0$ [718]. Эти соотношения подтверждены экспериментально для GaN [702], т. е. выполняются для пиков, приведенных на рис. 10.18, а. Форма линий LO однофононного перехода в ZnO приведена на рис. 10.18, б.

На рис. 10.19, а показана полученная в [703] «зеленая полоса» эмиссии в ZnO. Ранее эту полосу связывали с примесью меди, однако недавно [704] на основании изучения процессов отжига и изотопного распада высказано утверждение, что за данную полосу ответственны вакансии цинка (рис. 10.19, б). В этом эксперименте за бесфононной линией следовало порядка шести LO фононных реплик. Распределение их интенсивности удовлетворяло закону [705, 706]

$$I_N \propto \exp(-S) \frac{S^N}{N!}, \quad (10.35)$$

где S — так называемый параметр Хуанга–Райса, значение которого $S = 6,9$ было получено в [704].

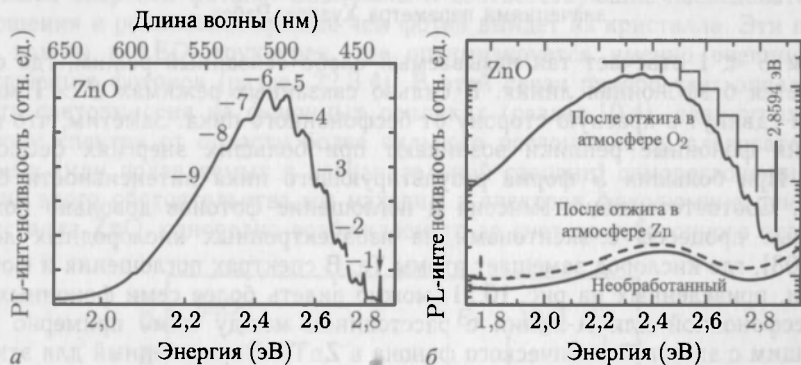


Рис. 10.19. а — спектр люминесценции ZnO в видимом диапазоне излучения. Стрелкой обозначена безфононная линия с энергией 2,8590 эВ. Наблюдаемые пики классифицированы по числу участвующих фононов [703]. б — люминесцентные спектры (сплошные линии) объемного кристалла ZnO до (необработанный) и после отжига в O_2 при $T = 1073$ К. Последующий отжиг в атмосфере Zn при той же температуре приводит к почти полному исчезновению зеленой полосы (штриховая линия), появившейся после кислородного отжига [704]

Уравнение (10.35) получено при рассмотрении оптических переходов в концепции конфигурационных диаграмм [705, 707] (рис. 10.20), используя приближение Борна–Оппенгеймера, т. е. разделение электронных волновых функций и волновых функций решеточных колебаний; принцип Франка–Кондона, т. е. предположение, что оптические переходы происходят при фиксированных координатах ядер, и, следовательно, вертикальны на конфигурационной диаграмме (рис. 10.20). При низких температурах заполнены частично только нижние состояния. Параметр Хуанга–Райса — среднее число фотонов, участвующих в переходе, связан со смещением $\delta q = q_1 - q_0$ между начальной и конечной конфигурациями

$$S = \frac{C\delta q^2}{2\hbar\omega_{ph}}, \quad (10.36)$$

где $C = d^2E/dq^2$ — параболическая кривизна.

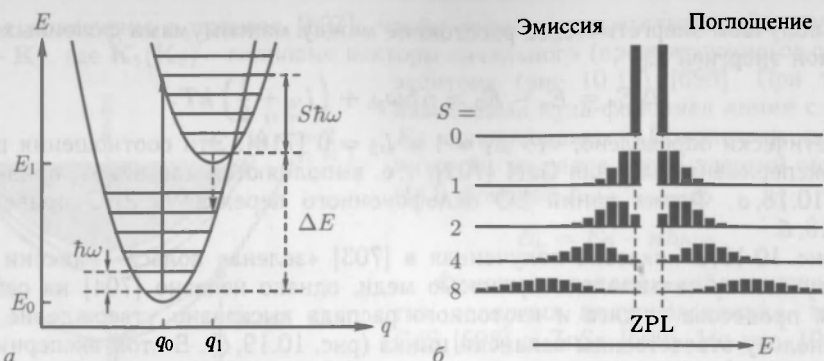


Рис. 10.20. *а* — конфигурационные диаграммы двух состояний, различающихся равновесными значениями своих конфигурационных координат $\delta q = q_1 - q_0$. Оба состояния связаны с оптическими фононами с энергией $\hbar\omega$. Максимумы поглощения (сплошная вертикальная линия) сдвинуты по отношению к бесфононной линии (точечная вертикальная линия) с энергией $E_1 - E_0$. Значение параметра Хуанга-Райса $S \sim 4$. *б* — интенсивности бесфононных линий («ZPL») и фононных реплик (10.35) для процессов эмиссии и поглощения с различными значениями параметра Хуанга-Райса

Малым $S \ll 1$ отвечает так называемый слабо связанный режим, где сильнейшей является бесфононная линия. В сильно связанных режимах $S > 1$ максимум излучения сдвинут в красную сторону от бесфононного пика. Заметим, что в случае поглощения фононные реплики возникают при больших энергиях бесфононного перехода. При больших S форма результирующего пика интенсивности близка к гауссиане. Соответствующие эмиссия и поглощение фотонов довольно похожи на аналогичные процессы с экситонами на изоэлектронных кислородных ловушках в ZnTe [708], где кислород замещает атомы Te. В спектрах поглощения и фотолуминесценции, приведенных на рис. 10.21, можно видеть более семи фононных реплик вокруг бесфононной или А-линии с расстоянием между ними примерно 26 МэВ, совпадающим с энергией оптического фонона в ZnTe. Определенный для этих пиков параметр Хуанга-Райса оказался равным примерно 3–4. Оставшиеся пики связаны с акустическими фононами.

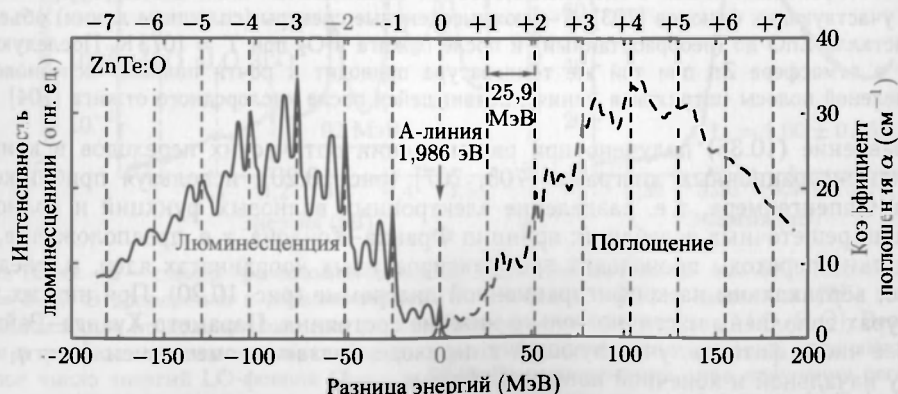


Рис. 10.21. Спектры фотолуминесценции (сплошная линия) и поглощения (штриховая линия) экситонов, связанных на кислороде замещения в ZnTe при $T = 20$ К. Энергия отсчитана от положения А-линии (1,9860 эВ). Расстояния между штриховыми вертикалями — 25,9 МэВ [708]

10.5. Самопоглощение

Люминесцентное излучение в полупроводнике может быть (пере-) поглощено в том же полупроводниковом кристалле прежде чем оно достигнет его поверхности и сможет выйти из кристалла. Этот эффект называется самопоглощением и особенно силен для излучения с частотами, где велик собственный коэффициент поглощения $\alpha(\hbar\omega)$, то есть для энергий, больших ширины запрещенной зоны в прямозонных полупроводниках. По аналогии с поглощением внешнего излучения в кристалле на характерную глубину α^{-1} можно заключить, что фотоны из кристалла излучаются из приповерхностного слоя той же толщины. Для типичных значений $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ толщина этого слоя составляет всего лишь 100 нм. Ясно, что для излучений с частотами в пределах ширины запрещенной зоны (например, с глубоких уровней) толщина эмиссионного слоя значительно больше.

После перепоглощения энергия кванта излучения получает возможность безызлучательной релаксации в решетку, что, разумеется, уменьшает квантовую эффективность.

Альтернативно, однако, поглощенный квант может и переизлучиться с той же либо меньшей энергией фотона. Возможны и соответствующие последовательности перепоглощения и реэмиссии, прежде чем фотон выйдет из кристалла. Эти процессы особенно важны в LED-структурах, где оптимизируется именно внешний выход соответствующих фотонов (раздел 22.3.4). В этой связи приобретает определенную значимость светоэмиссия на фоновых репликах (раздел 10.4), сдвинутых в красную сторону спектра от области более сильного поглощения и, следовательно, не подавляемых (или подавляемых в незначительной степени) самопоглощением. Подтверждение этого обстоятельства мы находим в спектрах фотолюминесценции толстого кристалла ZnO, однородно возбуждаемого за счет двухфотонного поглощения

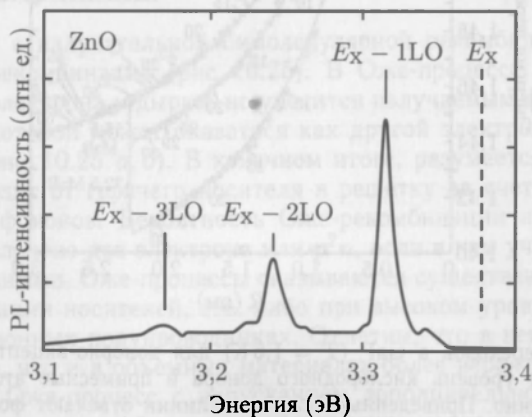


Рис. 10.22. Фотолюминесцентный спектр (при $T = 55 \text{ K}$) объемного ZnO, однородно возбуждаемого двухфотонным поглощением излучения импульсного рубинового лазера (длительность импульса 40 нс [709])

излучения красного рубинового лазера рис. 10.22. Здесь бесфононная линия (E_X), испускаемая из слоя толщиной 100 нм доминирующая в спектрах тонких пленок (рис. 10.4), практически не видна. Доминируют же в спектрах (рис. 10.22) именно фоновые реплики, собираемые со всего объема кристалла.

10.7. Рекомбинация во внутренних уровнях примесных атомов

Переходы электронов между различными электронными состояниями примесных атомов могут быть как излучательными, так и безизлучательными. Например, излучательным оказывается переход ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ (рис. 10.24) электронов примеси Fe^{2+} в InP в окрестности 0,35 эВ. Этот переход и его тонкая структура впервые наблюдались авторами [711].

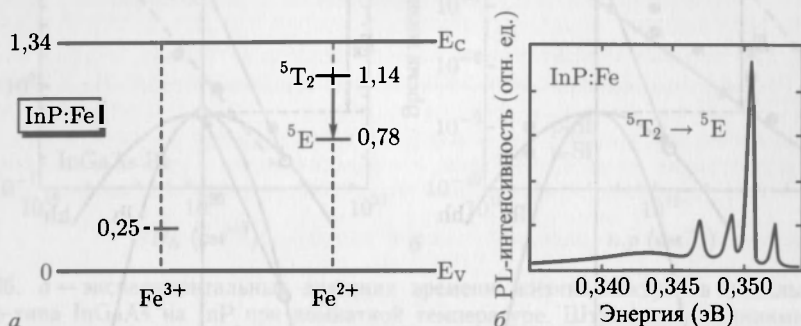


Рис. 10.24. *а* — схематичная зонная диаграмма InP с уровнями примесного Fe в зарядовых состояниях $3+$ и $2+$ при низких температурах. Все энергии даны в эВ. Стрелкой показан оптический переход из возбужденного в основное состояние двукратно заряженного Fe^{2+} . *б* — спектр фотолуминесценции (при $T = 4,2 \text{ K}$) InP:Fe образца с $[\text{Fe}] = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [712]

10.8. Оже-рекомбинация

В конкуренции с излучательной бимолекулярной рекомбинацией находится так называемая Оже-рекомбинация (рис. 10.25). В Оже-процессе энергия, выделяемая при аннигиляции электрона и дырки, не уносится излучаемым фотоном, а передается третьей частице, которой может оказаться как другой электрон (eeh), так и другая дырка (hhe) (см. рис. 10.25, *а, б*). В конечном итоге, разумеется, эта энергия безизлучательно переходит от горячего носителя в решетку за счет испускания соответствующего числа фононов. Вероятность Оже-рекомбинации пропорциональна n^2p , если в процесс вовлечено два электрона или p^2n , если в нем участвовали две дырки. Будучи трехчастичными, Оже-процессы оказываются существенными при достаточно большой концентрации носителей, т. е. либо при высоком уровне легирования, либо в достаточно узкозонных полупроводниках. Отметим, что в некоторых публикациях [713, 714] указано, что и в объемных материалах более вероятным может оказаться комбинированный Оже-процесс с испусканием дополнительной частицы — фонона, участие которого снимает необходимость сохранения полного импульса трех частиц, а энергозатраты на его генерацию ничтожны по сравнению с энергией отдачи третьей частицы.

Отметим также, что Оже-рекомбинация является процессом, обратным ударной ионизации (см. раздел 8.5.4).

В термодинамическом равновесии темпы Оже-рекомбинации и ударной ионизации должны быть равны друг другу, следовательно

$$G_{\text{th}} = C_n n_0^2 p_0 + C_p n_0 p_0^2, \quad (10.38)$$

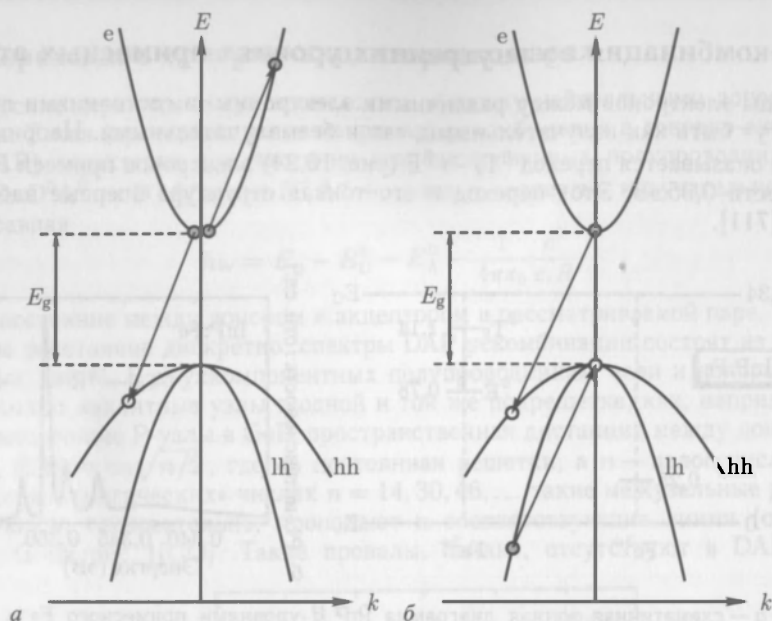


Рис. 10.25. Схематичное представление рекомбинации Оже, когда электрон, рекомбинируя с дыркой, передает энергию другому электрону из зоны проводимости (а), из валентной зоны (б)

где C_n и C_p — коэффициенты Оже-рекомбинации. Уравнение динамики при наличии избыточных носителей (но в пренебрежении другими рекомбинационными механизмами) записывается как

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = G_{th} - R = -C_n(n^2 p - n_0^2 p_0 - C_p(np^2 - n_0 p_0^2)). \quad (10.39)$$

В кинетике Шокли-Рида-Холла темп Оже-рекомбинации

$$r_{Auger} = (C_n n + C_p p)(np - n_0 p_0). \quad (10.40)$$

Характерные значения коэффициентов Оже-рекомбинации приведены в табл. 10.3.

Таблица 10.3

Коэффициенты Оже-рекомбинации для некоторых полупроводников.
Данные для InSb из [715], SiC из [655], остальных из [656]

Материал	C_n (см ⁶ /с)	C_p (см ⁶ /с)
4H-SiC	$5 \cdot 10^{-31}$	$2 \cdot 10^{-31}$
Si, Ge	$2,8 \cdot 10^{-31}$	$9,9 \cdot 10^{-32}$
GaAs, InP	$5,0 \cdot 10^{-30}$	$3,0 \cdot 10^{-30}$
InSb	$1,2 \cdot 10^{-26}$	

На рис. 10.26, а приведена зависимость времени жизни электронов от концентрации акцепторов в сильно легированном InGaAs [716]. Она следует зависимости $\tau_n^{-1} = C_p N_A^2$, как и следует из (10.39) для материала р-типа. Специфика

Оже-процессов в кремнии детально рассмотрена в [711]. На рис. 10.26, б суммированы экспериментальные данные для Si p- и n-типа. Следует сказать, что элементарная теория Оже-рекомбинации дает приемлимые значения времени жизни только для Si

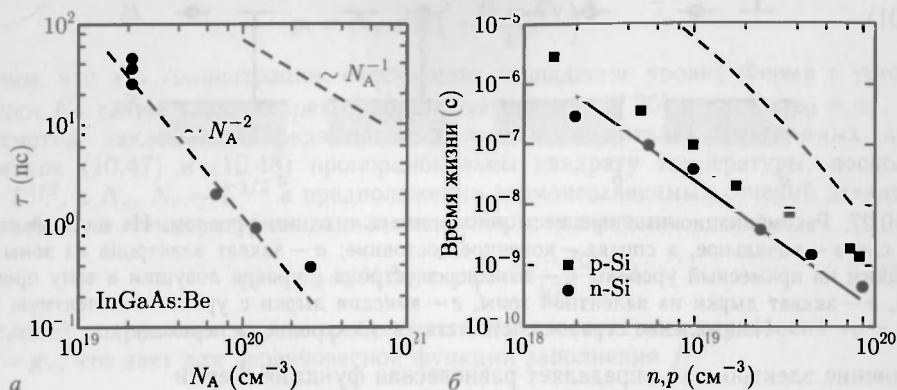


Рис. 10.26. а — экспериментальные значения времени жизни электронов в сильно легированном р-типа InGaAs на InP при комнатной температуре. Штриховыми линиями показаны зависимости $\tau(N)$ Оже ($\propto N_A^{-2}$, $C_p = 8,1 \cdot 10^{-29} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$) и рекомбинаций зона–зона ($\propto N_A^{-1}$, $B = 1,43 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$) [716]. б — экспериментальные Оже-времена жизни в р-типе (квадратики) и в n-типе (кружки) кремнии при 300 К. Штриховая (сплошная) линии — предсказание теории для р-типа (n-типа) материала [717]

n-типа. Соответствующие предсказания для Si p-типа дают слишком малые значения для темпа Оже-рекомбинации, что указывает на необходимость учета процессов с испусканием фононов [711].

10.9. Рекомбинация зона–примесь

Одним из важнейших рекомбинационных процессов является захват носителей примесями. Он конкурирует с уже рассмотренными излучательной и Оже-рекомбинациями. Естественно, что рекомбинация зона–примесь является процессом, обратным генерации примесь–зона, и непосредственно связана со статическими закономерностями распределения носителей. Она особенно существенна при малой концентрации носителей, при высоких уровнях легирования и в непрямозонных полупроводниках, поскольку в отмеченных ситуациях бимолекулярная и излучательная рекомбинации сравнительно малы. Этот процесс рассматривается как безызлучательный, поскольку при этом фотоны с энергией, близкой к запрещенной зоне, не излучаются¹⁾.

10.9.1. Кинетика Шокли–Рида–Холла. Теорию захвата и рекомбинации носителей посредством примесных атомов называют кинетикой Шокли–Рида–Холла (SRH) [650, 651].

Рассмотрим случай с моноэнергетическими ловушками [718] с энергией E_t и концентрацией N_t (см. рис. 10.27). В условиях термодинамического равновесия их

¹⁾ В зависимости от энергетической глубины ловушки могут испускаться фотоны в средней или дальней ИК-области.

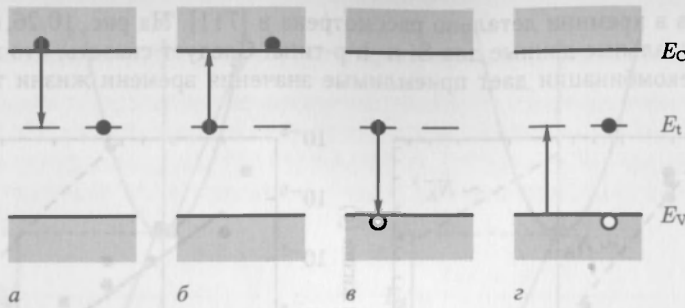


Рис. 10.27. Рекомбинационные процессы зона-примесь с одним уровнем. На каждой стадии (а–г) слева — начальное, а справа — конечное состояние: а — захват электрона из зоны проводимости на примесный уровень, б — эмиссия электрона с уровня ловушки в зону проводимости, в — захват дырки из валентной зоны, г — эмиссия дырки с уровня в валентную зону. Направление стрелок соответствует электронному переходу

заполнение электронами определяет равновесная функция Ферми

$$f_t^0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right) + 1}. \quad (10.41)$$

Темп захвата носителей (электронов) на уровень E_t ловушек пропорционален концентрации электронов и концентрации пустых ловушек, т. е. $r_c \sim nN_t(1 - f_t)$, где f_t — актуальная (неравновесная) функция заполнения ловушек. Соответствующий коэффициент пропорциональности принято записывать в виде произведения тепловой скорости $v_{th} = (3kT/m^*)^{1/2} \approx 10^7$ см/с при комнатной температуре и сечения захвата σ_n величиной порядка квадрата постоянной решетки a_0^2 , что составляет $\sim 10^{-15}$ см². Чтобы сделать последующие вычисления более физически прозрачными, будем в дальнейшем считать, что в σ включен и корень из отношения эффективной массы к массе свободного электрона. Это позволит нам и для электронов, и для дырок пользоваться одинаковой тепловой скоростью $v_{th} = (3kT/m_0)^{1/2}$. Итак, записав рассмотренный темп захвата в форме

$$r_c = v_{th}\sigma_n n N_t(1 - f_t), \quad (10.42)$$

для противоположного процесса эмиссии электронов с ловушки в зону проводимости запишем как обычно

$$g_c = e_n N_t f_t, \quad (10.43)$$

где e_n обозначает вероятность эмиссии. Аналогичным образом для темпов захвата и эмиссии дырок запишем

$$r_v = v_{th}\sigma_p p N_t f_t, \quad (10.44)$$

$$g_v = e_p N_t(1 - f_t). \quad (10.45)$$

Поскольку в термодинамическом равновесии захват и эмиссия в точности компенсируют друг друга, т. е. $r_c = g_c$ и $r_v = g_v$, находим отсюда для вероятности эмиссии

$$e_n = v_{th}\sigma_n n_0 \frac{1 - f_t^0}{f_t^0}. \quad (10.46)$$

Используя $(1 - f_t^0)/f_t^0 = \exp[(E_t - E_F)/kT]$ и формулы (7.15) и (7.16) для обеих вероятностей эмиссии, получим

$$e_n = v_{th}\sigma_n n_i, \quad (10.47)$$

$$e_p = v_{th}\sigma_p p_i \quad (10.48)$$

с характерными концентрациями

$$n_t = N_C \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right), \quad (10.49)$$

$$p_t = N_V \exp\left(-\frac{E_t - E_V}{kT}\right). \quad (10.50)$$

Заметим, что эти концентрации, отвечающие совпадению уровня Ферми с уровнем ловушки E_t , также удовлетворяют «золотому» правилу (7.20) $n_t p_t = n_0 p_0 = n_i^2$.

Отметим также, что предэкспоненциальные множители эмиссионных коэффициентов (10.47) и (10.48) пропорциональны квадрату температуры, поскольку $v_{th} \sim T^{1/2}$, а $N_C, N_V \sim T^{3/2}$ в предположении термнезависимых сечений захвата σ . Следовательно, температурная зависимость скорости эмиссии

$$q_c = v_{th} \sigma_n N_t N_C \exp\left(-\frac{E_t - E_C}{kT}\right) f_t. \quad (10.51)$$

Условие сохранения заряда требует, чтобы и в отсутствии равновесия $r_c - r_v = g_c - g_v$, что дает для неравновесной функции заполнения f_t

$$f_t = \frac{\sigma_n n + \sigma_p p}{\sigma_n(n + n_t) + \sigma_p(p + p_t)}. \quad (10.52)$$

Отсюда легко находим для полного темпа рекомбинации зона-примесь

$$r_{b-i} = -\frac{\partial \delta n}{\partial t} = r_c - g_c = \frac{\sigma_n \sigma_p v_{th} N_t}{\sigma_n(n + n_t) + \sigma_p(p + p_t)} (np - n_0 p_0). \quad (10.53)$$

Введя так называемые времена жизни

$$\tau_{p0} = (\sigma_n v_{th} N_t)^{-1}, \quad (10.54)$$

$$\tau_{n0} = (\sigma_p v_{th} N_t)^{-1}, \quad (10.55)$$

удобно переписать (10.53) в виде:

$$r_{b-i} = \frac{1}{\tau_{p0}(n + n_t) + \tau_{n0}(p + p_t)} (np - n_0 p_0). \quad (10.56)$$

Рассмотрим теперь легированный полупроводник, например n -типа, в котором уровень Ферми лежит выше уровня ловушки E_t и, следовательно, ловушки практически целиком заполнены электронами. Поскольку при этом $n_0 \gg n_t, p_t$ и p_0 , уравнение динамики (10.53) существенно упрощается и переходит в

$$\frac{\partial \delta p}{\partial t} = \frac{p - p_0}{\tau_{p0}}, \quad (10.57)$$

описывающее экспоненциальный во времени спад избыточной концентрации неосновных носителей.

Рекомбинационный центр наиболее эффективен, если он расположен (энергетически) вблизи середины запрещенной зоны. Условие $\partial r_{b-i} / \partial E_t = 0$ дает характерную энергию ловушки E_t^{\max} , обеспечивающую максимальный темп рекомбинации

$$E_t^{\max} = \frac{E_C + E_V}{2} - kT \ln\left(\frac{\sigma_n N_C}{\sigma_p N_V}\right). \quad (10.58)$$

Вторая производная $\partial^2 r_{b-i} / \partial E_t^2$ при $E_t = E_t^{\max}$ пропорциональна $-(np - n_0 p_0)$, то есть отрицательна при наличии избыточных носителей. Следовательно, (10.58) действительно отвечает максимуму темпа рекомбинации, хотя и довольно широкому.

Представленная здесь SRH-кинетика справедлива при малых концентрациях рекомбинационных центров. Более детальное рассмотрение и более общие модели SRH можно найти в [719]. Типичным примером глубокого рекомбинационного центра является золото в кремнии. Время жизни неосновных носителей в Si уменьшается с $2 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-10}$ с при увеличении концентрации Au от 10^{14} до 10^{17} см $^{-3}$. Введение дополнительных рекомбинационных центров широко используется для повышения быстродействия высокочастотных приборов [720]. Рекомбинационные свойства различных металлических примесей в кремнии довольно хорошо исследованы ввиду важности последних в кремниевой технологии, в особенности Fe и FeB комплексов [721–723].

Уменьшение времени жизни неосновных носителей достигается также за счет облучения материала частицами высоких энергий и последующей генерации точечных дефектов с энергетическими уровнями в центре запрещенной зоны.



Рис. 10.28. Время жизни неосновных носителей при комнатной температуре как функция концентрации основных носителей в кремнии p- и n-типа. У штриховых линий наклон N^{-1} , N^{-2} . Данные из [725]

На рис. 10.28 приведены различные экспериментальные данные времен жизни неосновных носителей в кремнии. Отметим, что почти во всем диапазоне уровней легирования преобладает зависимость времени жизни $\propto N^{-1}$ (10.54). При легировании больше 10^{19} см $^{-3}$ доминирует Оже-рекомбинация (раздел 10.8) с $\tau \propto N^{-2}$. Более детальное рассмотрение проблем рекомбинации можно найти в [724, 725], а обсуждение соответствующих температурных зависимостей в [726].

10.9.2. Многоуровневые ловушки. Рекомбинация на многоуровневых ловушках в принципе близка к рассмотренному здесь процессу на моноуровневой, но характеризуется более сложной динамикой. Результирующее время жизни носителей при этом представляет собой среднее по всем положительно и отрицательно заряженным энергетическим состояниям ловушки.

10.10. Влияние поля

Эмиссия электронов из ловушек является термоактивационным процессом с энергией ионизации $E_i = E_C - E_t$. Сильное электрическое поле \mathcal{E} может изменить вероятность эмиссии. Акцепторно-подобная ловушка после удаления электрона оказывается нейтральной, а ее тем не менее притягивающий электрон потенциал является короткодействующим. Ловушка донорного типа, напротив, после электронной эмиссии имеет дальнедействующий кулоновский потенциал. Характер изменения потенциала этих двух типов ловушек электрическим полем иллюстрирует рис. 10.29.

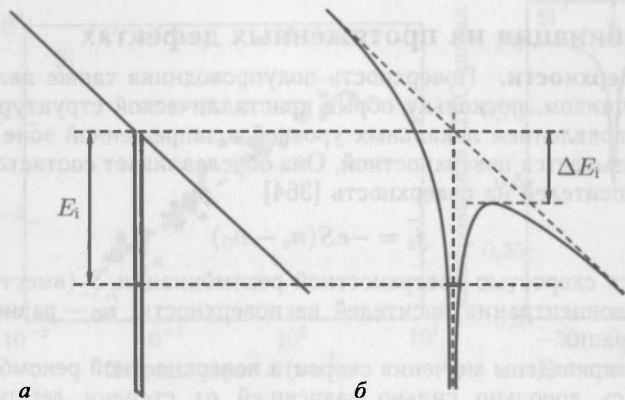


Рис. 10.29. Влияние поля на ионизацию связанного состояния с δ -образным (а) и кулоновским (б) потенциалами

10.10.1. Термоактивационная эмиссия. Графики на рис. 10.29 показывают, что для акцепторно-подобной примеси с короткодействующим δ -образным потенциалом электрическое поле не изменяет энергию ионизации. Напротив, для кулоновского потенциала донорно-подобной примеси происходит уменьшение потенциального барьера в направлении поля на величину

$$\Delta E_i = e \sqrt{\frac{e\mathcal{E}}{\pi\epsilon_r\epsilon_0}}. \quad (10.59)$$

При этом вероятность эмиссии увеличивается в $\exp(\Delta E_i/kT)$. Этот так называемый эффект Пула–Френкеля [727] оказывается довольно существенным в достаточно сильных полях. Так, например, в кремнии при $\mathcal{E} = 2 \cdot 10^5$ В/см $\Delta E_i = 100$ МэВ, что приводит к 50-ти кратному возрастанию темпа эмиссии даже при комнатных температурах.

10.10.2. Прямое туннелирование. Электроны могут в присутствии электрического поля туннелировать сквозь барьер в направлении поля прямо в зону проводимости. Интенсивность этого процесса не зависит от температуры. Так называемая туннельная прозрачность барьера пропорциональна $\exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int \sqrt{2m(V(x) - E)} dx\right)$ (в ВКВ-приближении). Это дает для вероятности туннельной эмиссии через треугольный барьер

$$e_n = \frac{e\mathcal{E}}{4\sqrt{2m^* E_i}} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^* E_i^{3/2}}}{3e\hbar\epsilon}\right). \quad (10.60)$$

Для потенциалов типа кулоновского в этом выражении следует умножить аргумент экспоненты в (10.60) на $1 - (\Delta E_i / E_i)^{5/3}$ с ΔE_i , определяемой формулой (10.59).

10.10.3. Облегченное туннелирование. В процессах термически облегченного туннелирования электрон сначала термовозбуждается с основного состояния ловушки на промежуточный уровень $E_t + E_{ph}$ за счет поглощения фононов, а лишь затем туннелирует сквозь пониженный энергетический барьер. В целом ряде ситуаций вероятность такого комбинированного процесса может оказаться больше вероятности прямого туннелирования и чистой термоактивации. Аналогичным образом туннелирование может быть облегчено поглощением фотонов.

10.11. Рекомбинация на протяженных дефектах

10.11.1. Поверхности. Поверхность полупроводника также является рекомбинационным источником, поскольку обрыв кристаллической структуры, естественно, сопровождается появлением локальных уровней в запрещенной зоне кристалла. Эта рекомбинация называется поверхностной. Она обуславливает соответствующий поток неравновесных носителей на поверхность [364]

$$j_s = -eS(n_s - n_0) \quad (10.61)$$

и характеризуется скоростью поверхностной рекомбинации S (вместо времени жизни). Здесь n_s — концентрация носителей на поверхности, n_0 — равновесная поверхностная концентрация.

На рис. 10.30 приведены значения скорости поверхностной рекомбинации в GaAs, которая оказалась довольно сильно зависящей от степени легирования. В InP, если уровень Ферми на поверхности пинингован (как бы закрепен) у середины запрещенной зоны, скорость поверхностной рекомбинации увеличивается от $5 \cdot 10^3$ см/с при п-легировании $\sim 3 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ до 10^6 см/с при уровне легирования $\sim 3 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ [728]. Скорость поверхностной рекомбинации в кремнии лежит в диапазоне 10 – 10^4 см/с и сильно зависит от качества обработки поверхности [729, 730]. На Si–SiO $_2$ границе раздела добиваются скоростей $S < 0,5$ см/с. Детальное обсуждение поверхностной рекомбинации в кремнии и соответствующие эксперименты с высоким временным разрешением изложены в [731].

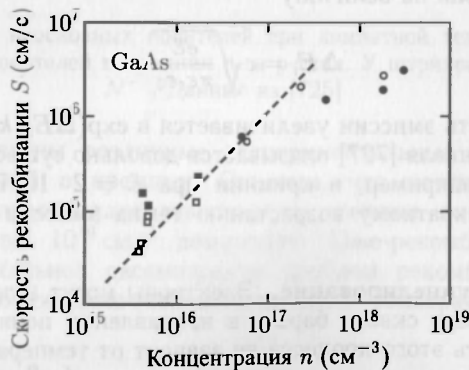


Рис. 10.30. Скорость поверхностной рекомбинации в GaAs как функция степени легирования примесью п-типа. Различие в положении экспериментальных точек отвечает различным методам пассивации поверхности кристалла. Штриховая линия — предполагаемая закономерность. Экспериментальные данные из работы [732]

10.11.2. Границы зерен. Границы зерен также могут быть важным дополнительным источником безызлучательной рекомбинации, особенно в солнечных батареях из поликремния (см. раздел 21.4.6). Границы зерен можно рассматривать как внутренние поверхности в кристалле и использовать для описания соответствующих рекомбинационных процессов скорость поверхностной рекомбинации [733, 734] или рассматривать их как совокупность глубоких ловушек [735]. Время жизни неосновных носителей уменьшается с уменьшением площади A границы зерен (рис. 10.31, *а*). Потери носителей на границах зерен могут быть непосредственно выражены через эффективность сбора тока, индуцированного электронным лу-

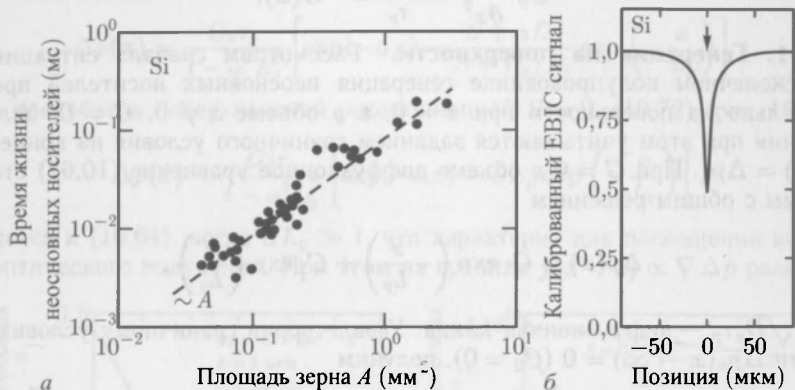


Рис. 10.31. *а* — Время жизни неосновных носителей в р-поликремнии как функция площади межзеренных границ. Штриховая линия имеет наклон $\propto A$. Данные из [739]. *б* — линейное сканирование тока, индуцированного электронным лучом (ЕВІС) перпендикулярно границе зерен в кремнии. Граница обозначена стрелкой [740]

чом (ЕВІС), как показано на рис. 10.31, *б*. Механизм рекомбинации на границах зерен становится неэффективным, когда размер зерна $\sqrt{A} \gg L_D$ — диффузионной длины, иными словами, когда доминирует рекомбинация в объеме зерна.

10.11.3. Дислокации. Как правило, дислокации также действуют как рекомбинационные центры. Иногда их называют рекомбинационными стоками. Как показано на рис. 10.32, время жизни неосновных носителей обратно пропорционально плотности дислокаций $\tau^{-1} \propto n_d$, т.е. как будто дислокация «работает» как отдельный рекомбинационный центр [736].

Безызлучательная рекомбинация на дислокациях проявляется как «темная линия дефектов» в люминесцентных изображениях [737]. В [738] также представлены данные об уменьшении времени жизни в окрестности дислокаций несоответствия. Влияние дислокаций на эффективность излучательной рекомбинации зависит от диффузионной длины [738].

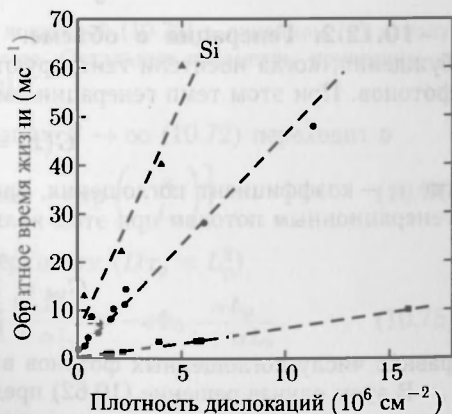


Рис. 10.32. Обратное время жизни неосновных носителей в п-кремнии (40 Ом·см), низкоомном Ge (3–5 Ом·см) и высокоомном Ge (30–40 Ом·см) [736]

10.12. Пространственные распределения (профили) избыточных носителей

В этом разделе обсуждается характер пространственных распределений в одномерной геометрии неравновесных (избыточных) носителей при некоторых типичных способах возбуждения. Избыточная плотность неосновных носителей (здесь дырки в n -полупроводнике, $\Delta p = p_n - p_{n0}$) определяется диффузионным уравнением (8.62а)

$$D_p \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = -G(x). \quad (10.62)$$

10.12.1. Генерация на поверхности. Рассмотрим сначала ситуацию, когда в полубесконечном полупроводнике генерация неосновных носителей происходит исключительно на поверхности при $x = 0$, а в объеме $x \neq 0$, $G = 0$. Условия же возбуждения при этом учитываются заданием граничного условия на концентрацию $\Delta p(x = 0) = \Delta p_0$. При $G = 0$ в объеме диффузионное уравнение (10.62) становится однородным с общим решением

$$\Delta p(x) = C_1 \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) + C_2 \exp\left(\frac{x}{L_p}\right), \quad (10.63)$$

где $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ — диффузионная длина. Удовлетворив граничному условию на бесконечности $\Delta p_n(x \rightarrow \infty) = 0$ ($C_2 = 0$), получим

$$\Delta p(x) = \Delta p_0 \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right). \quad (10.64)$$

Чтобы связать Δp_0 с общим генерационным потоком на единицу площади G_{tot} , найдем, интегрируя (10.64) по объему, что

$$G_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} \frac{\Delta p(x)}{\tau_p} dx = \frac{\Delta p_0 L_p}{\tau_p} = \Delta p_0 \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}}. \quad (10.65)$$

10.12.2. Генерация в объеме. Рассмотрим теперь случай оптического возбуждения, когда носители генерируются в объеме полупроводника при поглощении фотонов. При этом темп генерации имеет вид (9.8)

$$G(x) = G_0 \exp(-\alpha x), \quad (10.66)$$

где α — коэффициент поглощения, зависящий от длины волны излучения. Полным генерационным потоком при этом является

$$G_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} G(x) dx = \frac{G_0}{\alpha}, \quad (10.67)$$

равная числу поглощенных фотонов в секунду.

В этом случае решение (10.62) представляет собой сумму общего решения (10.63) однородного уравнения и частного решения полного, которое имеет вид

$$\Delta p(x) = C \exp(-\alpha x) \quad (10.68)$$

с постоянной

$$C = \frac{G_0 \tau_p}{1 - \alpha^2 L_p^2}. \quad (10.69)$$

Следовательно, искомое решение полного уравнения (10.68) имеет вид

$$\Delta p(x) = C_1 \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) + C_2 \exp\left(\frac{x}{L_p}\right) + \frac{G_0 \tau_p}{1 - \alpha^2 L_p^2} \exp(-\alpha x). \quad (10.70)$$

Снова используя условие $\Delta p_n(x \rightarrow \infty) = 0$ (что дает $C_2 = 0$) и учитывая поверхностную рекомбинацию на фронтальной границе $x = 0$, что дает второе граничное условие

$$-eS\Delta p_0 = -eD \left. \frac{d\Delta p}{dx} \right|_{x=0}, \quad (10.71)$$

находим окончательно

$$\Delta p(x) = \frac{G_0 \tau_p}{1 - \alpha^2 L_p^2} \left[\exp(-\alpha x) - \frac{S + \alpha D_p}{S + D_p/L_p} \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) \right]. \quad (10.72)$$

Если пренебречь поверхностной рекомбинацией $S = 0$, (10.72) (рис. 10.33) переходит в

$$\Delta p(x) = \frac{G_0 \tau_0}{1 - \alpha^2 L_p^2} \left[\exp(-\alpha x) - \alpha L_p \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) \right], \quad (10.73)$$

стремящееся к (10.64), когда $\alpha L_p \gg 1$, что характерно для поглощения коротковолнового оптического излучения. При этом на границе $j(x=0) \propto \nabla \Delta p$ равен нулю.

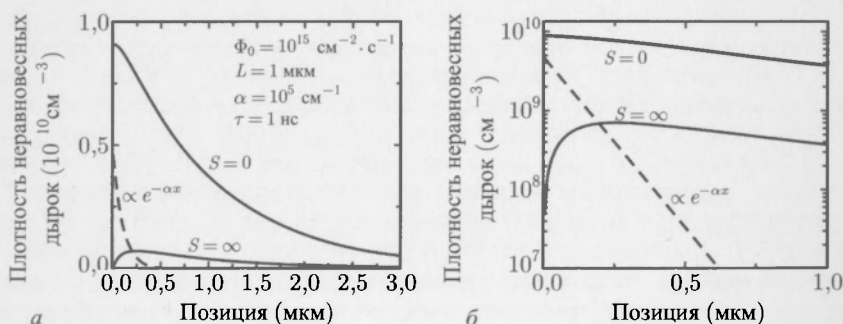


Рис. 10.33. Профиль концентрации неравновесных носителей (10.72) в линейном (а) и полулогарифмическом (б) масштабах при $S = 0$ и $S = \infty$. Остальные параметры приведены на рисунке (а)

В случае сильной поверхностной рекомбинации $S \rightarrow \infty$ (10.72) переходит в

$$\Delta p(x) = \frac{G_0 \tau_0}{1 - \alpha^2 L_p^2} \left[\exp(-\alpha x) - \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) \right] \quad (10.74)$$

с $\Delta p(0) = 0$ (рис. 10.33). При этом ток на поверхности ($D\tau_p = L_p^2$)

$$j(x=0) = -eD \left. \frac{\partial \Delta p}{\partial x} \right|_{x=0} = -e \frac{G_0 L_p}{1 + \alpha L_p} = -e \Phi_0 \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_p}. \quad (10.75)$$

Следовательно, в первом приближении можно считать, что для (10.51) справедливы следующие соотношения:

$$\Delta p(x) = C_1 \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{x}{L_n}\right) + C_3 \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.52)$$

где L_p , L_n и L_d — длины диффузии дырок, электронов и дефектов соответственно. Подставляя (10.52) в (10.51) и учитывая, что $\Delta p(0) = \Delta p_L$, получаем:

$$\Delta p(x) = \Delta p_L \left[\frac{L_p}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) + \frac{L_n}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_n}\right) + \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \right] \quad (10.53)$$

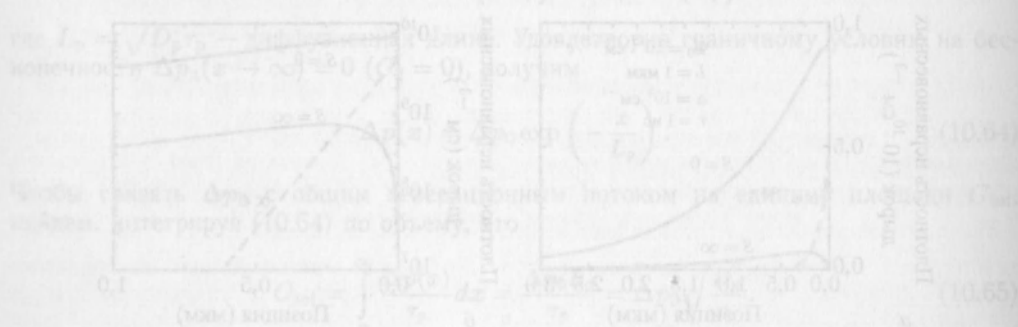
Из (10.53) следует, что для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.54)$$

Следовательно, для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.55)$$

Следовательно, для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.56)$$


Следовательно, для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.57)$$

Следовательно, для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.58)$$

Следовательно, для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.59)$$

Следовательно, для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.60)$$

Следовательно, для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.61)$$

Следовательно, для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.62)$$

Следовательно, для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.63)$$

Следовательно, для $x \gg L_p, L_n, L_d$ справедливо следующее соотношение:

$$\Delta p(x) \approx \Delta p_L \frac{L_d}{L_p + L_n + L_d} \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \quad (10.64)$$

11.1. Введение

Гетероструктуры состоят из различных материалов (по крайней мере из двух). Геометрия границ между этими двумя слоями сложна, но мы в основном имеем дело с плоскими границей раздела, т.е. слоистыми системами. В принципе, и структура полупроводника можно считать гетероструктурой, но, как правило, этот термин применяется только для структур, в которых соединены чисто полупроводниковые компоненты. Большая часть из обсуждаемых здесь гетероструктур эпитаксиальные, т.е. сформированные последовательной эпитаксией нескольких различных полупроводниковых слоев на подложку. Другим методом создания гетероструктур из различных разнородных материалов является «склеивание» (wafer bonding), которое кратко будет обсуждаться в последнем разделе этой главы (11.6).

На основе гетероструктур реализовано довольно много современных полупроводниковых приборов, а именно: гетеробиполярный транзистор (HBT); полевой транзистор с высокой электронной подвижностью (HEMT); лазеры и светодиоды (LED). Шокке уже в своем патенте из р-р-переход от 1951 года рассматривала гетероструктуры. За развитие и реализацию гетероструктур Г. Крамер и Ж. Н. Алфиров награждены Нобелевской премией в 2000 году.

Свойства носителей заряда в составляющих гетероструктуру полупроводниковых слоях могут существенно отличаться от их слоя и объемных материалах, в них наблюдаются экстремально высокие значения подвижности, высокая эффективность излучательной рекомбинации и даже новое состояние материи, обнаруженное при исследовании квантовых эффектов Локел.

11.2. Гетероэпитаксия

11.2.1. Методы выращивания. Так как толщина слоев в активной части гетероструктур должна контролироваться с точностью до монослоев, для n -слою и p -слоя. Точную толщину слоев также может потребоваться снизить до одного или нескольких монослоев, для формирования гетероструктур были разработаны специальные методы выращивания. Среди них наиболее употребительными для Si , Ge , $III-V$, $II-VI$ полупроводников являются молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE) [741], химическим разложением в газовой фазе (CVD) [742, 743], эпитаксией кристаллоорганической газовой фазы (MOVPE) [744]. Можно отметить также импульсное лазерное нанесение (PLD) [745], применяемое для оксидных полупроводников, и металлофазную эпитаксию (IFE) [746], ранее широко применявшуюся в эпитаксии световолноводных диодов, но теперь практически устаревшую в эпитаксии MOVPE.

MBE осуществляется в ультравысоком вакууме (UHV) камерой, отделенной гетерогенно нанесением с криогенным охлаждением. Требуемые полупроводниковые материалы испаряются из эффузионных чашек и испаряются в горячей колонке. Если требуемый материал подается как газовой поток, метод называется MBE из газовой фазы (GMBE). Если собственная испаряемость присутствует

11 ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

11.1. Введение

Гетероструктуры состоят из различных материалов (по крайней мере из двух). Геометрия границы между этими двумя различными материалами может быть довольно сложной, но мы в основном ограничимся простейшим случаем плоской границы раздела, т.е. слоистыми системами. В принципе, и структуру металл-полупроводник можно считать гетероструктурой, но, как правило, этот термин используется только для структур, в которых соединены чисто полупроводниковые компоненты. Большая часть из обсуждаемых здесь гетероструктур эпитаксиальные, т.е. сформированные последовательной эпитаксией нескольких различных полупроводниковых слоев на подложку. Другим методом создания гетероструктур из различных разнородных материалов является «склеивание» (wafer bonding), которое кратко будет обсуждаться в последнем разделе этой главы (11.6).

На основе гетероструктур реализовано довольно много современных полупроводниковых приборов, а именно: гетеробиполярный транзистор (HBT); полевой транзистор с высокой электронной подвижностью (HEMT); лазеры и светоизлучающие диоды (LED). Шоки уже в своем патенте на р-п-переход от 1951 года рассматривал гетероструктуры. За развитие и реализацию гетероструктур Г. Кремер и Ж. И. Алферов награждены Нобелевской премией в 2000 году.

Свойства носителей заряда в составляющих гетероструктуру полупроводниковых слоях могут существенно отличаться от их свойств в объемных материалах, в них наблюдаются экстремально высокие значения подвижности, высокая эффективность излучательной рекомбинации и даже новое состояние материи, обнаруженное при исследовании квантовых эффектов Холла.

11.2. Гетероэпитаксия

11.2.1. Методы выращивания. Так как толщина слоев в активной части гетероструктур должна контролироваться с точностью до монослоя, да и саму номинальную толщину слоев также может потребоваться снизить до одного или нескольких монослоев, для формирования гетероструктур были разработаны специальные методы выращивания. Среди них наиболее употребительными для Si, Ge, III-V, II-VI полупроводников являются: молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE) [741], нанесение химическим разложением в газовой фазе (CVD) [742, 743], эпитаксией из металл-органической газовой фазы (MOVPE) [744]. Можно отметить также импульсное лазерное нанесение (PLD) [745], применяемое для окисных полупроводников, и жидкофазную эпитаксию (LPE) [746], ранее широко применявшуюся в изготовлении светоизлучающих диодов, но теперь вытесняемую методом MOVPE.

MBE осуществляется в ультравысоковакуумных (UHV) камерах, откачиваемых геттерными насосами с криогенным охлаждением. Требуемые полупроводниковые материалы испаряются из эффузионных тиглей и направляются к нагретой подложке. Если требуемый материал подается как газовый поток, метод называется MBE из газового источника GSMBE. Если собственно осаждению предшествует

предварительная обработка металлорганическими соединениями, такой метод называют МОМВЕ. Общей при использовании упомянутых модификаций метода МВЕ является первая фаза процесса эпитаксии, представляющая собой удар о растущую поверхность атомов из источника, их предварительный «физический» захват и поверхностная диффузия. Затем атомы либо десорбируются обратно в вакуум, либо захватываются химически, т. е. вводятся в должные узлы строящейся кристаллической структуры с формированием соответствующих химических связей. Для получения высокой пространственной однородности свойств выращиваемых пленок, таких как толщина, состав и уровень легирования, подложки в процессе нанесения слоев вращаются.

В процессах CVD и MOVPE нагретые подложки находятся в газовой атмосфере. Типичными транспортирующими газами при этом являются H_2 , N_2 или O_2 . Первичными материалами в соответствующих реакциях являются гидриды, такие как силан, герман, арсин или фосфин (SiH_4 , GeH_4 , AsH_3 , PH_3), а для MOVPE — металлорганические соединения, такие как, например, триметилгаллий (TMG). Из-за высокой токсичности гидридов альтернативно используются и менее токсичные и менее летучие соединения, такие как TBAs ($(CH_3)_3CArH_2$). Рост кристаллических пленок происходит в результате реакций пиролиза и катализа этих соединений вблизи или на поверхности кристаллической подложки. Все остающиеся атомы C и H, равно как и все другие, не включенные в строящуюся решетку кристалла, покидают реактор или нейтрализуются, или остаются в газопромывателе.

Не менее важным для качества гетероструктур является осуществление «*in situ*» мониторинга технологических параметров непосредственно в течение процесса выращивания. Оперативное использование этой информации и формирование соответствующих обратных связей в цепях управления процессом позволяют обеспечить «*in situ*»-контроль за процессами, т. е. достигать высокой точности в определении скоростей роста либо толщин гетерослоев. При этом особую роль играют методы отраженной дифракции электронов высоких энергий [747] (только для ультравысоковакуумных (UHV) систем) и спектроскопия анизотропного отражения RAS [748, 749].

11.2.2. Подложки. Эпитаксия тонких пленок в основном происходит на подложки, т. е. круглые тонкие пластины соответствующего полупроводникового материала. В основном в качестве подложек используются пластины Si (диаметром до 400 мм) [750, 751], Ge (до 300 мм) [752]; GaAs (до 6 дюймов); InP (до 4 дюймов) и сапфира (до 6 дюймов). Типичная толщина подложек составляет 300–500 мкм. Разработано производство и сверхтонких, гибких Si подложек, толщиной 8–10 мкм [753]. Подложки вырезают из больших цилиндрических монокристаллов, выращиваемых с использованием соответствующих методов кристаллизации, например, методом Чохральского (CZ) (1918 г.), модернизированным Тилом и Литлом [754]. В методе CZ кристалл вытягивается на кристаллическую затравку из предварительно расплавленного поликремния либо чистого, либо уже легированного. При этом большинство дислокаций остается в узком горле между затравкой и основным телом цилиндра. Диаметр кристалла контролируется скоростью вытягивания и мощностью нагревателя. При выращивании полупроводников III–V типа используется жидкостный инкапсулированный CZ (LEC) метод роста, чтобы компенсировать повышенную летучесть V-компоненты выращиваемого кристалла. В процессе LEC роста расплав полностью закрывается слоем расплавленного оксида бора (B_2O_3). Ключевыми условиями оптимизации современных процессов выращивания кристаллов являются численное моделирование и компьютерный контроль. На рис. 11.1 показаны большой CZ кристалл кремния и маленький LEC GaAs кристалл (слиток). Детали других важных методов производства объемных кристаллов, включая метод плавающей зоны (FZ) [755] или

охлаждения с вертикальным градиентом (VGF), можно найти в литературе [756]. Высокая квалификация и опыт нужны также для резки, шлифовки и полировки подложек для эпитаксии.

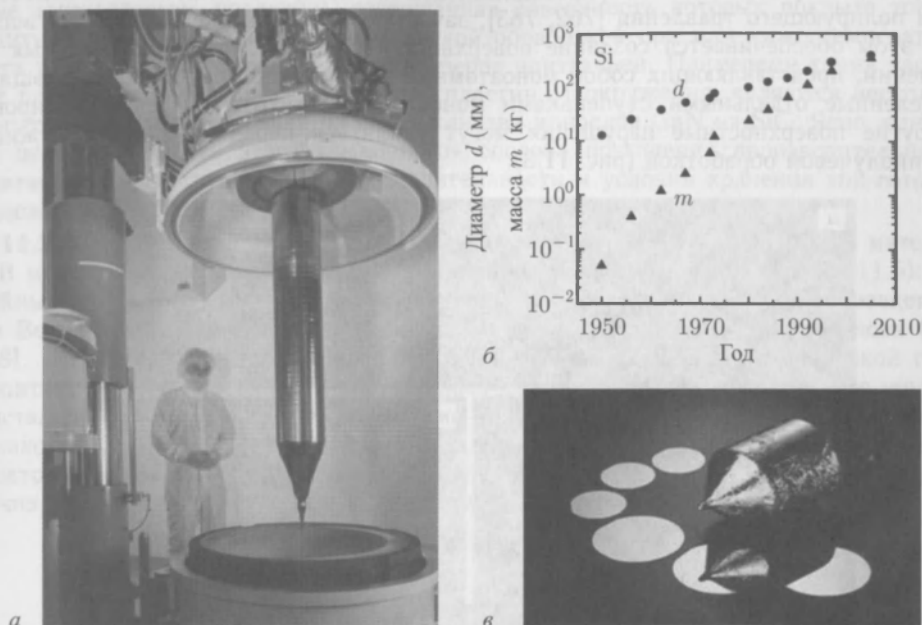


Рис. 11.1. *а* — монокристалл кремния для кремниевых пластин диаметром 300 мм после открытия реактора [757]. *б* — историческое развитие промышленного диаметра кремниевых пластин и массы слитков [751]. *в* — монокристалл GaAs, слиток для 4-дюймовых пластин и полированные подложки со срезами

В полупроводниковой технологии подложки маркируют специальными срезами, указывающими на кристаллическую ориентацию и тип легирования. Стандартные срезы¹⁾, указывающие на (001) и (111) ориентацию, показаны на рис. 11.2. Первый срез длиннее, чем второй, например 32 и 14 мм соответственно для пластин 4-дюймового (100 мм) диаметра. Фронтальная поверхность пластины, на которую наносятся эпитаксиальные слои, обычно подвергается дополнительным процессам тщательной очистки и полировки.

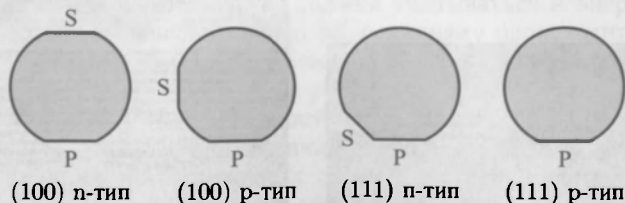


Рис. 11.2. Геометрическая схема срезов, показывающих тип легирования и кристаллическую ориентацию пластин: первичный (P) и вторичный (S) срезы

¹⁾ В США и ЕС первый срез означает (011) плоскость поверхности.

Обработка поверхности кремниевых пластин [758], включающая процедуру химической (RCA) очистки с использованием радикалов [758] и последующее «шираки» травление [760], обеспечивает получение чистых и плоских (на атомном уровне) поверхностей [761]. III–V полупроводники обычно приготавливаются с использованием полирующего травления [762, 763], зачастую в броминсодержащих растворах. При этом обеспечивается создание поверхностей сложных полупроводниковых соединений, представляющих собой моноатомные плоские террасы большой площади, разделенные отдельными ступеньками моноатомной высоты. Дефекты полировки и другие поверхностные нарушения могут удаляться перед эпитаксией отжигом и ионнолучевой обработкой (рис. 11.3).

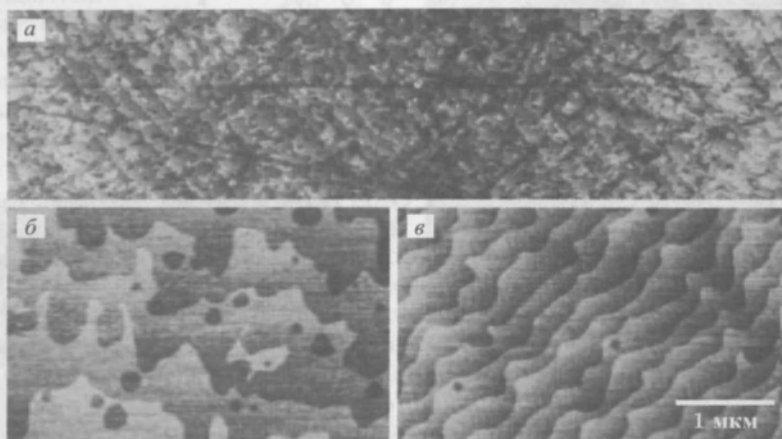


Рис. 11.3. *а* — атомно-силовой образ только что полученной пластины ZnO, демонстрирующий маленькие террасы и нанометровые царапины от полировки. *б, в* — две ZnO (0001) пластины с вицинальной поверхностью после термообработки (1000 °C два часа в O₂), демонстрирующие атомно-плоские террасы с *с/2* моноатомными ступеньками. Две показанные подложки отличаются ориентацией сколов [764]

Одним из необходимых условий получения высококачественных гетероструктур является высокая плоскостность поверхности подложки. Но даже в случае несовершенств полировки подложек требуемая плоскостность границ раздела может быть достигнута выращиванием подходящей сверхрешетки буферных слоев (рис. 11.4). Остающиеся шероховатости могут демонстрировать широкий спектр характерных размеров, что обычно исследуется с помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии.

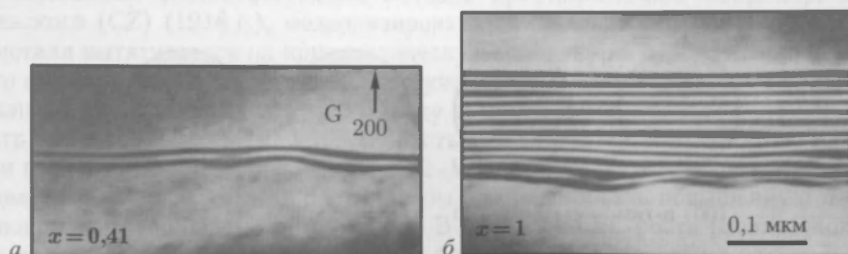


Рис. 11.4. ТЕМ-поперечное сечение сколов МБЕ-выращенных Al_{*x*}Ga_{1-*x*}As/GaAs гетероструктур при *x* = 0,41 (*а*) и *x* = 1,0 (*б*). Использование AlAs/GaAs сверхрешетки достигается исключительно высоким сглаживанием шероховатостей поверхности исходного кристалла [765]

Большое число обязательных требований к качеству подложек для их последующей обработки в современных реакторах делает операции предварительной очистки и травления весьма трудоемкими. В этой связи, на рынке появились так называемые «эпи-готовые» подложки, совершенная поверхность которых покрыта тонкой защитной пленкой, удаляемой термической обработкой при или ниже температуры роста уже в реакторе непосредственно перед эпитаксией. Примерами таких защитных пленок, изолирующих поверхность пластин от окружения, являются несколько монослоев мышьяка на GaAs или два монослоя GaN на SiC. Ясно, однако, что целесообразность этого «рыночного» способа повышения производительности «эпитаксиального труда» зависит от длительности и условий хранения эпи-готовых подложек.

11.2.3. Эпитаксиальный рост. Эпитаксиальный рост материала А на материале В может осуществляться по трем фундаментальным механизмам (рис. 11.5): послойным механизмом роста, или Франка–Ван дер Мерве (FvdM) [766], островковым, или Вольмер–Вебер способом, [767] или по механизму Странски–Крастанова (SK) [768]. В [768] возможность формирования островков на изначально плоской гетероэпитаксиальной поверхности обсуждалась для объяснения роста в случае ионных кристаллов с совпадающими параметрами решеток, но с отличающимися зарядами. Однако теперь этот термин используется и в случае различающихся постоянных решеток при образовании островков, обеспечивающих релаксацию энергии механических напряжений (рис. 13.26) на изначально двумерном смачивающем слое¹⁾.

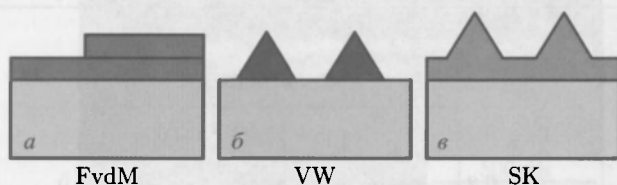


Рис. 11.5. Схема трех фундаментальных механизмов эпитаксиального роста

Кроме того, механизм роста островков релаксации дислокаций несоответствия в напряженной гетероэпитаксии также называют (SK) [774].

Реализация указанных механизмов роста определяется соотношением между свободными энергиями (на единицу площади) внешней поверхности σ_s , межфазной границы σ_i и самой пленки σ_f . Когерентный рост пленки со смачивающим подслоем (FvdM-рост) происходит при

$$\sigma_s > \sigma_i + \sigma_f. \quad (11.1)$$

При противоположном знаке неравенства реализуются механизмы Вольмера–Вебера или Странски–Крастанова. Кроме того, должна учитываться и энергия напряжений в толще пленки. В общем случае рост по SK-механизму происходит на подложке со смачиваемым слоем, избыточные напряжения в котором частично снимаются образованием островков. Послойный механизм роста, как правило, включает образование затравочных двумерных монослойных островков, которые, расширяясь, заполняют всю поверхность перед началом аналогичного роста следующего монослоя. Другой механизм роста гладких эпитаксиальных слоев — рост плавающей ступеньки, когда атомы встраиваются в кристалл главным образом на краях ступенек. Более детальное обсуждение рассмотренных механизмов можно найти в [770], а еще более подробное — в [771].

¹⁾ Этот механизм роста, ответственный за самоорганизованный процесс формирования квантовых точек, обсуждается в разделе 13.3.3.

11.2.4. Гетероподложки. При отсутствии или повышенной стоимости подложек из того же полупроводника эпитаксиальные слои можно выращивать и на подложках из довольно сильно отличающегося материала, например, GaN или ZnO на сапфире Al_2O_3 или SiC. Заметим, однако, что для ZnO сравнительно недавно был разработан способ получения собственных подложек диаметром 3 дюйма [772]. Для оптоэлектроники большой интерес представляют гетеросистемы, интегрирующие элементы оптоэлектронного преобразования из материалов III-V или II-VI на кремниевые подложки. В качестве характерных примеров здесь можно указывать на гетеропары GaAs/Si, InP/Si, GaN/Si или ZnO/Si. Для подобных комбинаций эпитаксиальные соотношения, т. е. выравнивание кристаллографических направлений в обоих материалах с различной группой пространственной симметрии, рассмотрены в работе [773] (см. табл. 11.1). На рис. 11.6 представлены данные по рентгеновской

Таблица 11.1

Эпитаксиальные соотношения для различных комбинаций пленка/ подложка ZnO на с-, а- и r-сапфире и Si(111)

ZnO	Al_2O_3 [00.1]	ZnO	Al_2O_3 [11.0]	ZnO	Al_2O_3 [10.2]	ZnO/GaN	Si [111]
[00.1]	[00.1]	[00.1]	[11.0]	[11.0]	[10.2]	[00.1]	[111]
[11.0]	[01.0]	[11.0]	[00.1]	[00.1]	[01.1]	[21.0]	[110]

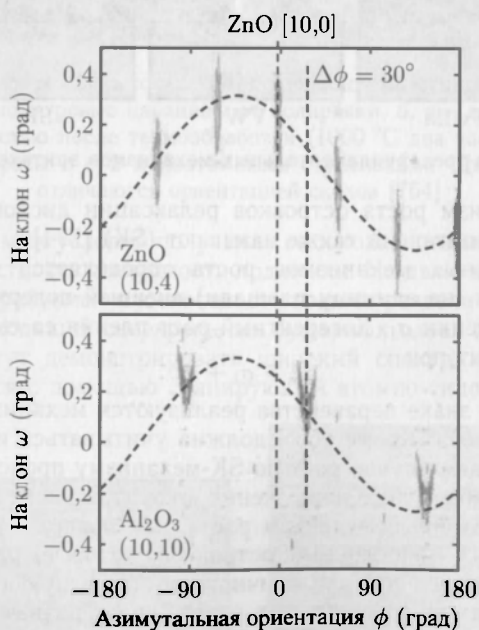


Рис. 11.6. Интенсивность рентгеновской дифракции из асимметричного ZnO (10.4) (верхний рисунок) и сапфира (10.10) (нижний рисунок), показанная как функция азимутальной ориентации образцов (угол ϕ — поворот вокруг оси [00.1]). Пики, появляющиеся при различных углах наклона ω , обусловлены общим наклоном образца (штриховые синусоидальные линии).

ZnO [00.1] ось не наклонена по отношению к направлению [00.1] сапфира

дифракции в пленке ZnO на *c*-ориентированном сапфире. Они показывают, что здесь гексагональная решетка ZnO развернута на 30° относительно тригональной решетки сапфира. При выращивании ZnO на Si (111) на границе монокристаллического кремния образуется тонкий подслои аморфного SiO₂, что полностью стирает кристаллографическую информацию о подложке. При этом возникающие зерна ZnO полностью дезориентированны в плоскости (рис. 11.7). В полярных материалах

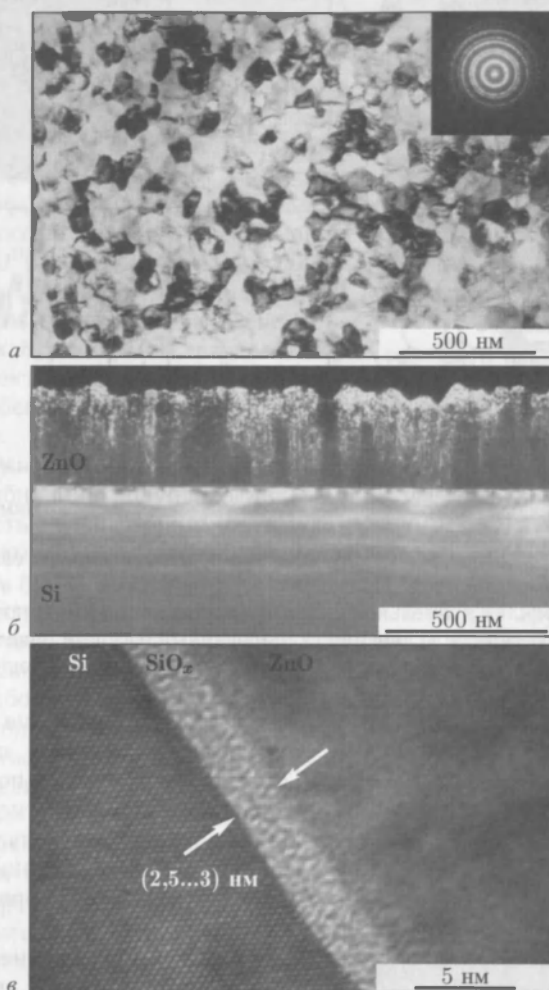


Рис. 11.7. *а* — ТЕМ-изображение пленки ZnO на Si(111) (вид сверху) (врезка: диаграмма электронной дифракции, усредненная по нескольким зернам). *б* — ТЕМ-поперечное сечение того же образца. *в* — поперечное сечение пограничной области структуры ZnO/SiO₂/Si с высоким разрешением

ориентацию может определить начальная фаза эпитаксии. Так, например, GaN, непосредственно выращиваемый на *c*-Al₂O₃, растет с N-лицевой ориентацией (см. рис. 3.18). Высокая поверхностная подвижность атомов Ga позволит атомам азота сразу же занять оптимальные позиции уже в первом атомном слое. Более того, даже в условиях обогащения галлием N-атомы могут вышибать Ga-атомы, случайно

оказавшиеся в предпочтительных для азота узлах поверхности. Однако при использовании AlN-буфера сильная связь между Al и кислородом приводит к образованию

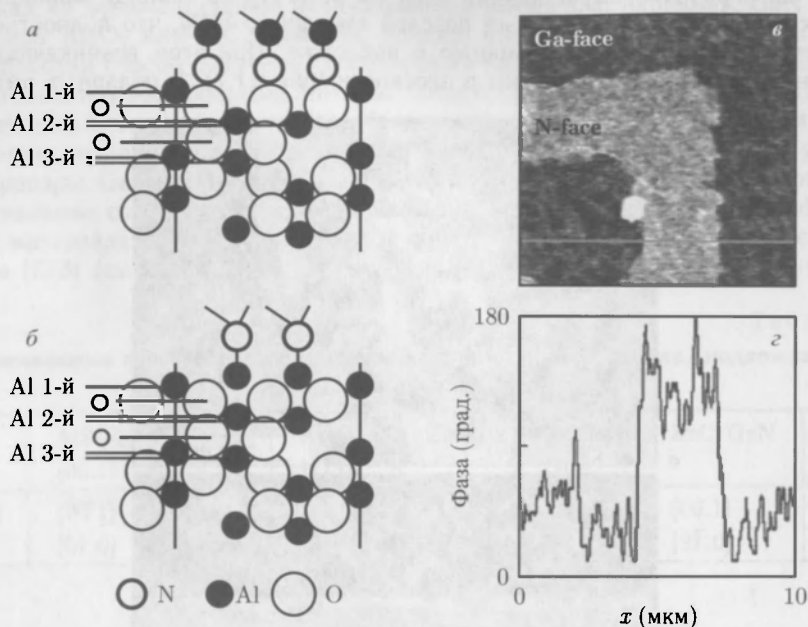


Рис. 11.8. Вид сбоку гетерограниц между AlN и *c*-ориентированным сапфиром с азотом (а) и Al (б) в качестве первого слоя. Приведено с упрощениями [774]. в — изображение фаз, полученное как пьезоотклик туннельной силовой микроскопии (PFM) поверхностью поляризованной GaN гетероструктуры. г — линейно сканированный фазовый сигнал вдоль белой линии на рис. (в). Перепечатано с упрощением из [778], часть (в) с разрешения ©2002 AIP

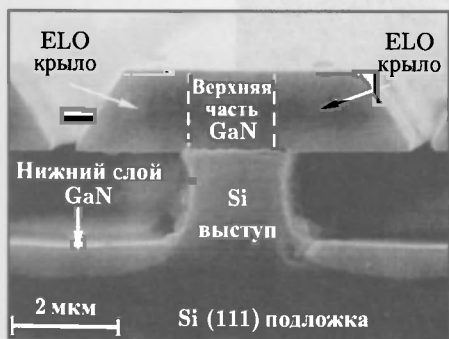


Рис. 11.9. Картина поперечного сечения GaN, выращенного на структурированной Si(111) подложке, полученная методом вторичной электронной микроскопии. Боковые крылья расширяются на 2,5 мкм от канавок. Толщина GaN слоя — 0,5 мкм от дна канавки и 1,4 мкм от Si(111) подложки [777], с разрешения ©2001 AIP

Al-монослоя на границе раздела и последующему росту GaN по плоскостям Ga [774]. На сапфировых подложках с поверхностным узором AlN могут быть выращены ориентированно-модулированные пленки GaN (рис. 11.8). На границе материалов при этом формируются обращенные доменные границы [775].

Зародышеобразование и начальные стадии роста очень важны при формировании высококачественных гетероструктур. Предложено несколько способов преодоления возникающих при этом общих проблем. Типичной стратегией при этом является предварительное выращивание зародышевого слоя при низкой температуре. Плотность дефектов может быть уменьшена при использовании бокового эпитаксиального насаивания (ELO) [777]. Дефекты распространяются

только из ограниченных контактных площадок слоя, а его значительная часть, удаленная от маски (крыльев), остается свободной от дефектов (рис. 11.9). Возможное растрескивание толстых пленок при охлаждении за счет несоответствия коэффициентов теплового расширения (рис. 11.10) минимизируют включением специальных дополнительных слоев, осуществляющих релаксацию термонапряжений [779, 780].

11.2.5. Псевдоморфные структуры.

В принципе, можно представить себе гетероструктуры из любой последовательности материалов. Однако при несоответствии постоянных решетки или тем более при различных типах кристаллических решеток возникают существенные деформации и напряжения порядка 10^3 атмосфер на 1% деформации ($\sigma \sim C\varepsilon$, $C \sim 5 \cdot 10^{10}$ Па), как это обсуждалось в разделе 5.3.3. Полная деформационная энергия $\sim C\varepsilon^2$. При толщине слоя выше критического значения $h_c \propto \varepsilon^{-1}$ (см. раздел 5.3.7) генерируются дефекты, например дислокации несоответствия, обеспечивающие релаксацию деформаций и их краевых компонент (см. раздел 11.2.6). Однако имеется довольно большое число комбинаций полупроводниковых компонент с полностью совпадающими решетками, что позволяет выращивать слои произвольной толщины. Например, соединение $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ имеет почти идеальное соответствие с решеткой GaAs при любой концентрации Al. Эту ситуацию иллюстрирует рис. 6.15 для других пар с соответствующими решетками, например $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$. В случаях с несовпадающими решетками часто используют слои с толщинами меньше критической.

Для многих приборных применений желательно иметь псевдоморфные эпитаксиальные пленки с толщиной, превышающей критическую. Этому запросу практики конструирования отвечают так называемые «податливые» подложки, предложенные в [781]. Обзор недавних достижений соответствующей технологии можно найти в [782]. Возможные способы согласования деформаций несоответствия включают: использование структур типа кремний на изоляторе, свободных мембран, связывающих стекол или подложек с протравленными канавками. В этой связи также представляют интерес нановискеры (раздел 13.2.3), как и податливые подложки, обеспечивающие когерентный рост достаточно толстых псевдоморфных слоев на латерально ограниченных участках поверхности (рис. 13.9).

11.2.6. Пластическая релаксация. Пленки толщиной выше критической пластически релаксируют с образованием дислокаций несоответствия. На рис. 11.11 показан характерный перекрещивающийся узор на поверхности пленки, отвечающий дислокациям несоответствия. ТЕМ-образ массива таких дислокаций приведен на рис. 5.27, б.

Релаксационные деформации гетероэпитаксии при несоответствии параметров решеток можно определить экспериментально по кривизне таких гетероструктур (раздел 5.3.5). На рис. 11.12 приведены данные о зависимости релаксационных деформаций от толщины пленки $\varepsilon(d)$ для $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ на GaAs (несоответствие $\approx 1\%$). Прерывание роста увеличивает релаксацию на малых толщинах. Следова-

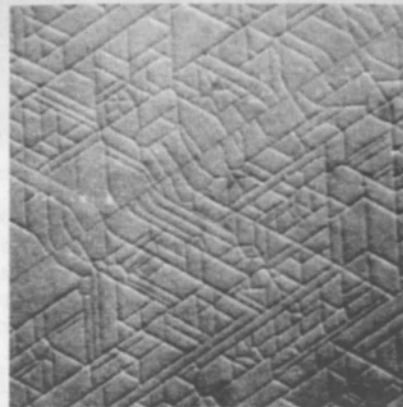


Рис. 11.10. Вид сверху участка площадью $1 \times 1 \text{ м}^2$ в интерференционном микроскопе с дифференциальным контрастом GaN слоя толщиной 1,3 мкм, выращенного на Si(111). Перепечатано из [779] ©2000 IPAP

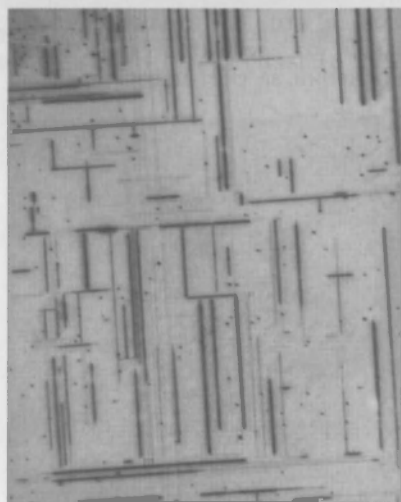


Рис. 11.11. Оптическое изображение поверхности суперкритически релаксированной пленки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на GaAs. Ширина изображения порядка 1 мм. Пересекающая структура обусловлена дислокациями несоответствия вдоль $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. Псевдоморфная пленка не будет давать контраста при данных условиях

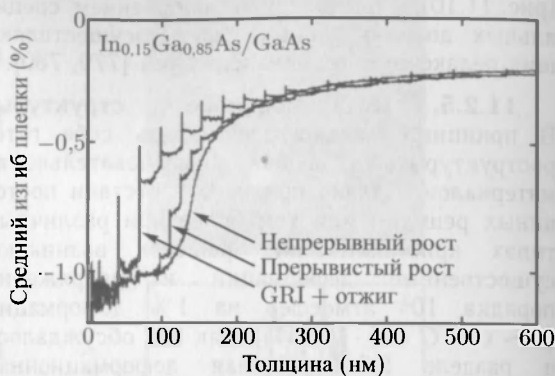


Рис. 11.12. Усредненная деформация пленки (измеренная по кривизне подложки) $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}/\text{GaAs}$, выращенной при 450°C , как функция толщины пленки (определенной как время роста \times скорость роста). Релаксация для трех различных режимов роста (указанных на рисунке): непрерывный рост, рост с использованием нескольких прерываний (GRI) и GRI с промежуточными отжигами (550°C) [738]

тельно, релаксация на малых временах или малых (но больше h_c) толщинах кинетически затруднена, то есть плотности имеющихся дислокаций и скорости скольжения недостаточно для ослабления деформаций. При больших толщинах деформации не стремятся к нулю (режим насыщения), а пленка остается в метастабильном, не полностью релаксированном состоянии, что более детально обсуждается в [783].

11.2.7. Активаторы поверхности. Приведенное в разделе 11.2.3 условие полойного роста (11.1) означает, что свободная энергия поверхности подложки превышает сумму свободных энергий поверхности пленки и межфазной границы. При этом смачивание оказывается энергетически предпочтительнее и рост пленки происходит по механизмам (FvdM) или (SK). Рассмотрим теперь два материала А и В с различающимися поверхностями энергии. Ясно, что если А растет на В по механизму (FvdM) или (SK) (со смачиванием), то В на А будет расти по Волмеру–Веберу, то есть островками. Это может быть серьезной проблемой при изготовлении гетерокомпозиций с перемежающимися слоями типа А–В–А, когда «хороший» рост В на А непременно означает «плохой» А на В и наоборот. В ситуации Ge на Si Ge, обладая меньшей поверхностной энергией, чем Si, растет на нем по механизму (SK) [784] (рис. 11.13, а). При изготовлении Si–Ge–Si квантовых ям и сверхрешеток наращивание Si на Ge (001) и на Ge/Si(001) происходит по Вольмеру–Веберу [785], связывая соответствующие трудности.

Существенной модификации механизма роста можно добиться с помощью третьего элемента С как покрывающего слоя, насыщающего оборванные связи поверхности, что уменьшит свободные энергии поверхностей обоих материалов А и В, обеспечивая тем самым смачиваемость поверхности роста. Такие элементы С называют

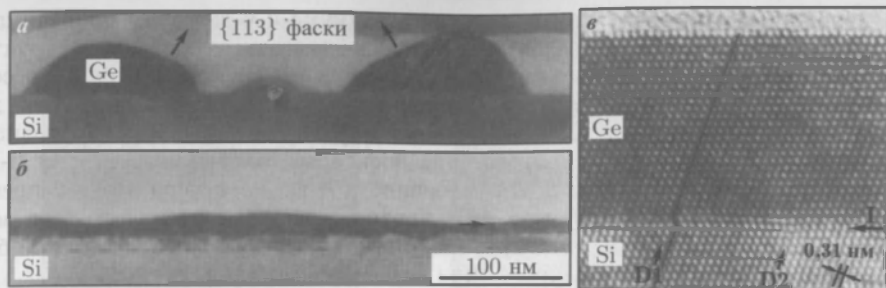


Рис. 11.13. а, б — слой Ge (10 нм толщины) на Si(100), нанесенный МБИ при комнатной температуре и отожженный при 770 °С без (а) и с (б) Sb-активатором поверхности [791]. в — ТЕМ-образ сечения гетероструктуры 70 монослоев германия на Si(111), выращенной МБЕ с Sb-активатором. Горизонтальная стрелка «I» указывает положение гетерограницы. Стрелки «D1» и «D2» указывают позиции частичных дислокаций (рис. 4.18) [221]

поверхностно активными веществами (Surfactants) [786, 787]. Типичными примерами являются As [786] или Sb [221] для пары Si/Ge (рис. 11.13, б). Кроме того, эти вещества препятствуют дефектообразованию, что позволяет создавать практически бездефектные Ge/Si слои (рис. 11.13, в). Описано также применение в качестве поверхностно активных веществ для роста сложных полупроводниковых соединений, например, Jn [788] или Sb [789, 790] для GaAs.

11.3. Энергетические уровни в гетероструктурах

11.3.1. Разрывы (скачки) зон в гетероструктурах. В гетероструктурах, как правило, комбинируются полупроводники с различной структурой энергетических зон. Относительное положение краев соответствующих зон определяется соотношением между электронным сродством χ контактирующих материалов, как показано на рис. 11.14. В полупроводниках электронное сродство χ определяется как раз-

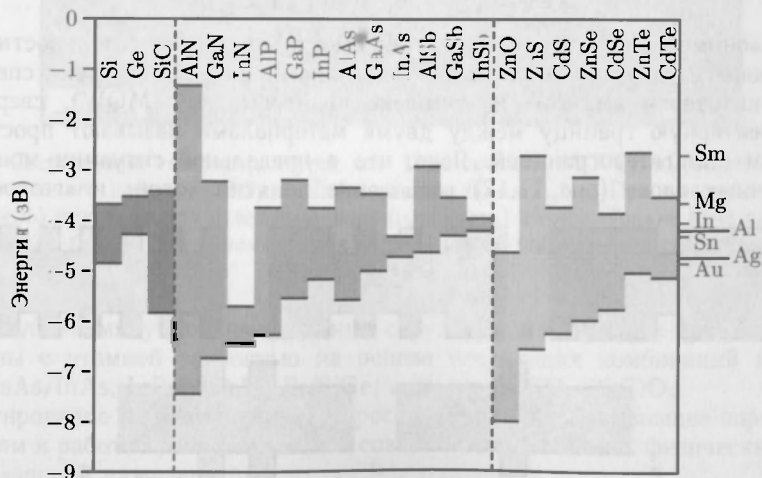


Рис. 11.14. Положение краев валентной зоны и зоны проводимости у различных полупроводников. Основано на данных из [792]. На правой стороне для сравнения приведены работы выхода некоторых металлов

ность (положительная) электронных энергий в вакууме и у дна зоны проводимости. Различные возможные варианты при этом классифицируются как гетероструктуры I- и II-типа, как это показано на рис. 11.15. В гетероструктурах I-типа края обеих разрешенных зон более узкозонного материала находятся внутри запрещенной зоны широкозонного. Следовательно, здесь, именно в узкозонном материале, возможна локализация как одного, так и другого типа носителей. В гетероструктурах II-типа край лишь одной из разрешенных зон узкозонного материала попадает в запрещенную зону широкозонного, поэтому в них противоположного типа носители могут локализовываться в соответственно противоположных материалах. Технически более важными являются гетероструктуры I-типа.



Рис. 11.15. Взаимное расположение краев зон I (а) и II (б) типа гетероструктур

В гетероструктурах I-типа разрывы зон проводимости и валентной зоны определяются простыми соотношениями

$$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2, \quad (11.2a)$$

$$\Delta E_V = (\chi_1 + E_{g1}) - (\chi_2 + E_{g2}). \quad (11.2б)$$

Многослойные гетероструктуры в зависимости от последовательности расположения широко- и узкозонных слоев, как показано на рис. 11.16, имеют специальные названия: квантовая яма (QW), комплекс квантовых ям (MQW), сверхрешетки (SL). Элементарную границу между двумя материалами называют простым гетеропереходом или гетерограницей. Ясно, что в предельной ситуации моноатомных промежуточных слоев (рис. 11.17) разделение понятий «слой» и «гетерограница»

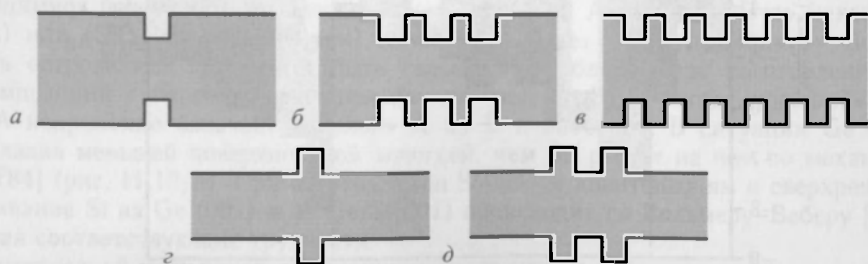


Рис. 11.16. Гетероструктуры с различным расположением слоев (зонная инженерия). а — квантовая яма (QW), б — несколько квантовых ям (MQW), в — сверхрешетка (SL), г — структура с одиночным туннельным барьером, д — структура с двумя туннельными барьерами

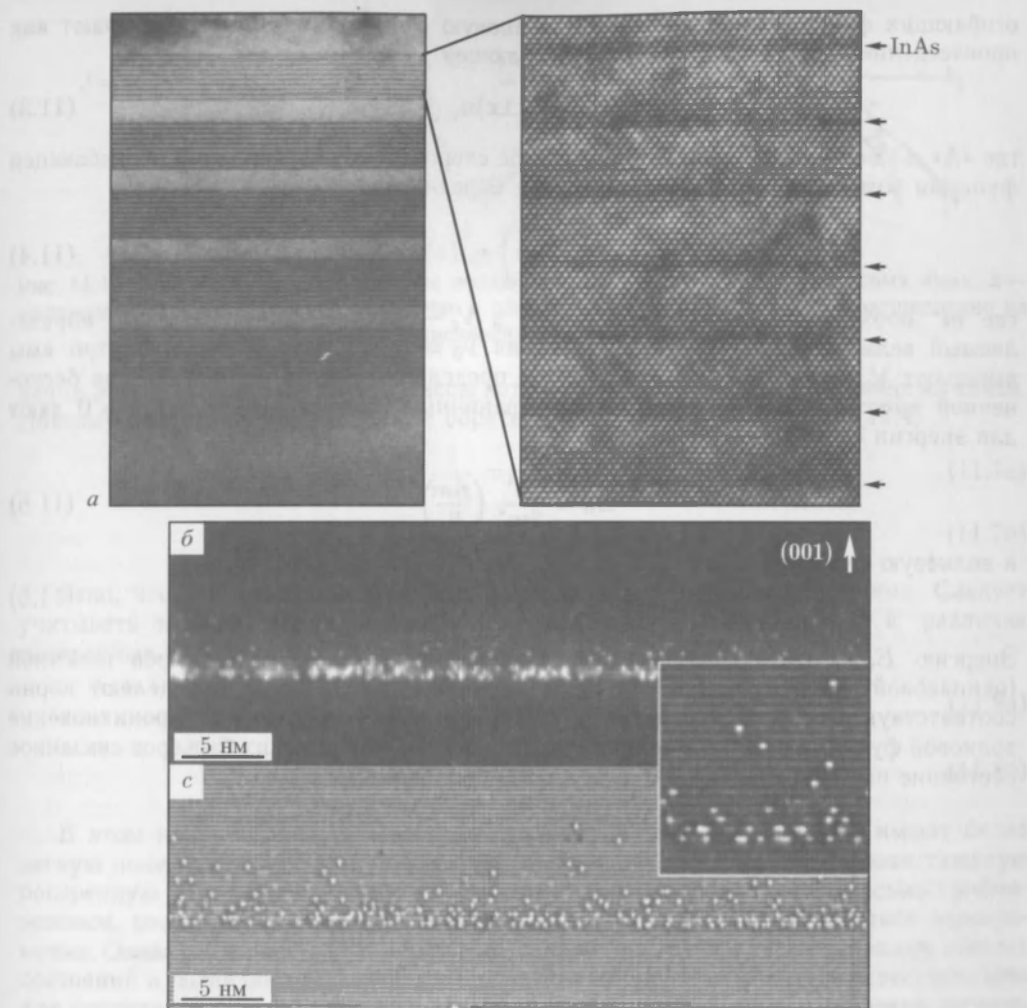


Рис. 11.17. Сверхтонкие гетероструктуры: *a* — ТЕМ-сечение MOVPE-выращенной сверхрешетки укороченного периода (SPS) из InAs слоев в $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. При высоком разрешении (правая панель) можно видеть отдельные ряды (плоскости) атомов. Тонкие InAs слои указаны стрелками [793]. *б, в* — STM-образ сечения 2 ML InAs на GaAs, видна сегрегация атомов In в верхних слоях [794]

теряет смысл. Упомянутые многослойные структуры в настоящее время могут быть изготовлены с атомной точностью на основе следующих комбинаций материалов AlGaAs/GaAs/InAs , InP/InGaAs , Si/SiGe , а также $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$.

Проектирование и изготовление гетероструктур, удовлетворяющее определенным требованиям к работе приборов или для создания определенных физических свойств, называют «зонной инженерией».

11.3.2. Квантовые ямы. Энергия электронного соединения в одиночной квантовой яме толщиной L_z (вдоль направления роста z) рассчитывается на основе квантово-механической модели частицы в потенциальном ящике (яме). В приближении

огibaющих функций (приложение G) волновую функцию частицы записывают как произведение блоховских функций и огibaющей $\chi(z)$

$$\psi^{AB}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \perp \mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_n(z), \quad (11.3)$$

где «А» и «В» обозначают материалы по обе стороны гетерограницы. Для огibaющей функции возникает одномерное уравнение Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_c(z) \right) \chi_n(z) = E_n \chi_n(z), \quad (11.4)$$

где m^* обозначает эффективную массу, а V_c — связывающий потенциал, определяемый величиной зонного несоответствия $V_0 = \Delta E_{c,v}$. Как правило, внутри ямы выбирают $V_c = 0$, а вне — $V_c = V_0 > 0$. В предельном случае гетеробарьеров бесконечной высоты ($V_0 \rightarrow \infty$, рис. 11.18, а) граничные условия $\chi(0) = \chi(L_z) = 0$ дают для энергии связи n -го уровня

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{L_z} \right)^2 \quad (11.5)$$

и волновую функцию

$$\chi_n(z) = A_n \sin \left(\frac{n\pi}{L_z} z \right). \quad (11.6)$$

Энергию E_n в (11.4) называют энергией локализации. Для барьеров конечной (одинаковой) высоты V_0 (рис. 11.18, б) значение энергии связи определяют корни соответствующего трансцендентного уравнения, демонстрирующего проникновение волновой функции в барьерные области. Для бесконечно высоких барьеров связанное состояние исчезает при $L_z \rightarrow 0$, а при конечных барьерах $E_1 \rightarrow V_0$.

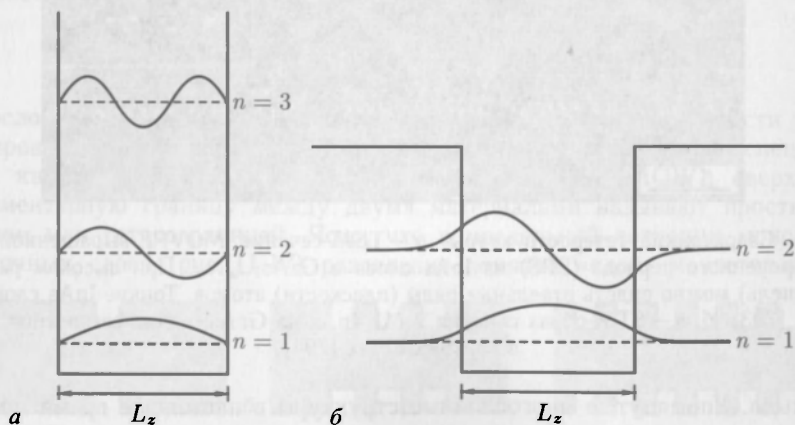


Рис. 11.18. Схематическое изображение волновых функций и энергетических уровней в бесконечно глубокой потенциальной яме (а) и в яме конечной глубины (б)

В плоскости же, параллельной гетерогранице, электроны остаются свободными с двумерной плотностью состояний $m^*/(\pi\hbar^2)$, приходящейся на каждый уровень поперечного движения E_n , называемой поэтому подзоной.

Рассмотрение аналогичной задачи для дырок оказывается несколько более сложным, чем для электронов (рис. 11.19). Прежде всего это связано со снятием выро-

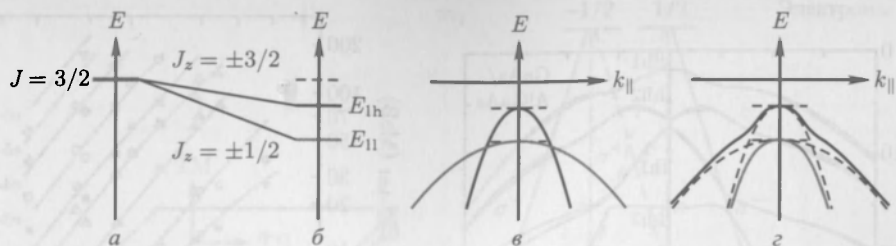


Рис. 11.19. Схематичное представление эволюции дырочных уровней в квантовых ямах: а — выражение объемных уровней в Γ -точке в плоскости (обратные массы), б — расщепление на краях подзон, в — дисперсия, з — антипересечение [765]

дения легких и тяжелых дырок, массы которых входят в формулу для энергии связи. Поэтому возникают две различные обратные массы для соотношения (11.4)

$$\frac{1}{m_{hh}^*} = \gamma_1 - 2\gamma_2, \quad (11.7a)$$

$$\frac{1}{m_{lh}^*} = \gamma_1 + 2\gamma_2. \quad (11.7b)$$

Ясно, что у легких дырок энергия локализации выше, чем у тяжелых. Следует учитывать и квантование углового момента вдоль z -направления, т.е. различие поперечных масс в плоскости гетероперехода

$$\frac{1}{m_{xy}^{*hh}} = \gamma_1 + \gamma_2, \quad (11.8a)$$

$$\frac{1}{m_{xy}^{*lh}} = \gamma_1 - \gamma_2. \quad (11.8b)$$

В этом направлении уже тяжелые дырки, у которых $J_z = \pm 3/2$, имеют более легкую поперечную массу и, соответственно, легкие с $J_z = \pm 1/2$, — более тяжелую поперечную массу (рис. 11.9, в). Это рассмотрение, однако, является весьма приближенным, поскольку снятие вырождения и дисперсия должны учитываться одновременно. Однако высшие члены теории возмущений приводят к перемешиванию зонных состояний и подавляют эффекты пересечения зон, представляющиеся естественными для ситуации в Γ -точке. В действительности зоны демонстрируют эффекты антипересечения и сильно деформированы. Дисперсия дырок в сверхрешетках и влияние антипересечения проиллюстрированы на рис. 11.20.

Экспериментально наблюдаемые энергии электронно-дырочных переходов в квантовых ямах различной толщины, показанные на рис. 11.21, находятся в хорошем соответствии с результатами теоретических вычислений. Следует заметить, что в приближении бесконечной высоты барьеров разрешенными являются оптические переходы между связанными электронными и дырочными состояниями с одинаковыми квантовыми индексами n . Для барьеров конечной высоты это правило отбора становится менее жестким, и частично разрешенными оказываются и другие переходы, например e_1 – hh_3 . Заметим также, что матричные элементы оптических переходов, формируемые из бловских сомножителей волновых функций, которые в объемных (кубических) материалах (9.18) являются изотропными, в квантовых ямах приобретают заметную анизотропию. рис. 11.22, а иллюстрирует ориентацию электромагнитного поля ТЕ- и ТМ-поляризованных волн относительно плоскости гетероперехода. На краях подзон, т.е. для волновых векторов, перпендикулярных к плоскости перехода $k_{\parallel} = 0$, матричные элементы для различных поляризаций

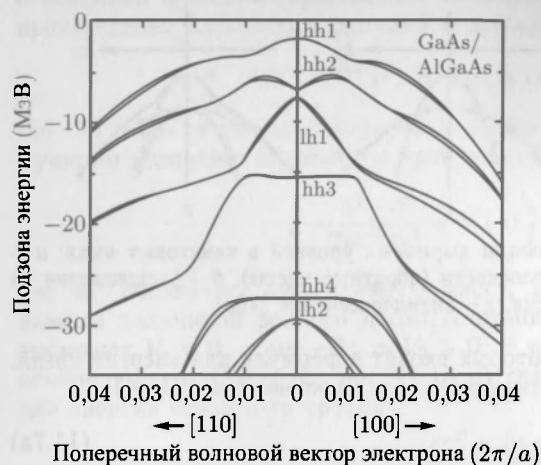


Рис. 11.20. Дисперсия дырок в сверхрешетке 68-ML GaAs/71 ML Al_{0,25}Ga_{0,75}As (численное моделирование). Раздвоение кривых обусловлено снятием симметрии по отношению к обращению времени при $k \neq 0$ [796], с разрешения © 1985 APS

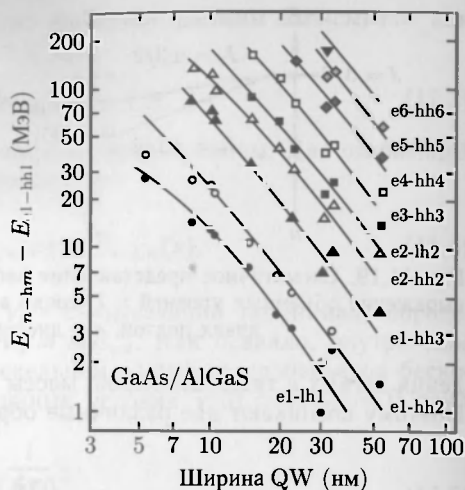


Рис. 11.21. Наблюдаемые электронно-дырочные переходы (отсчитаны от энергии между первым $e-h$ переходом экситонной спектроскопии) в GaAs/AlGaAs квантовых ямах различной ширины. Линии отвечают теории. Данные из [797]

и направлений приведены в табл. 11.2. Матричные элементы, усредненные по всем направлениям в плоскости для ТЕ-поляризации, равны $3/2M_b^2(1/2M_b^2)$ для переходов электрона в тяжелую (легкую) дырку. Для ТМ-поляризации эти величины соответственно равны 0 и $2M_b^2$ [795]. Правила отбора для оптических переходов показаны на рис. 11.22 (ср. с рис. 9.8 для объемных материалов). Для распространения вдоль плоскости квантовой ямы соотношение между интенсивностью ТЕ-поляризованных $e-hh$ и e_l-lh переходов равно 3:1.

Таблица 11.2

Квадрат матричного $|\langle c|\hat{e} \cdot \mathbf{p}|v \rangle|^2$ элемента импульса в квантовых ямах для различных направлений распространения в единицах M_b^2 .
 \mathbf{z} — нормаль к плоскости квантовой ямы

Направление распространения		\hat{e}_x (TE)	\hat{e}_y (TE)	\hat{e}_z (TM)
e-hh	x	—	1/2	0
	y	1/2	—	0
	z	1/2	1/2	—
e-lh	x	—	1/6	2/3
	y	1/6	—	2/3
	z	1/6	1/6	—
e-so	x	—	1/3	1/3
	y	1/3	—	1/3
	z	1/3	1/3	—

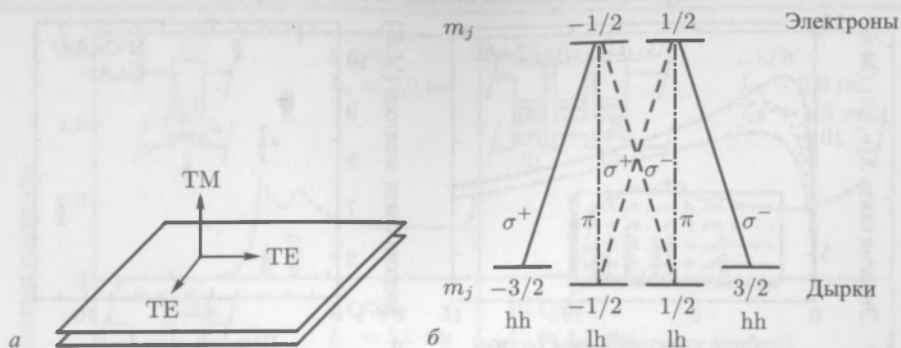


Рис. 11.22. а — направления вектора электрического поля относительно плоскости квантовой ямы для ТЕ- и ТМ-поляризаций. б — оптические правила отбора для переходов зона-зона в квантовой яме. Если (усредненную в плоскости) относительную силу e - hh переходов (сплошные линии) считать равной единице, относительная сила ТЕ-поляризованных e - lh -переходов (штриховые линии) равна $1/3$, а для ТМ-поляризованных e - lh -переходов (штрихпунктирные линии) — $4/3$

Связывающий потенциал квантовой ямы поджимает носители заряда, связанные на примесных атомах, ближе к иону, что дает возрастание энергии связи на примеси (глубину примесного уровня), как это показано на рис. 11.23. Такое поведение может быть промоделировано теоретически с хорошей точностью, достаточной, чтобы выявить разницу заглупления уровней примесей локализованных либо в центре, либо у края квантовой ямы.

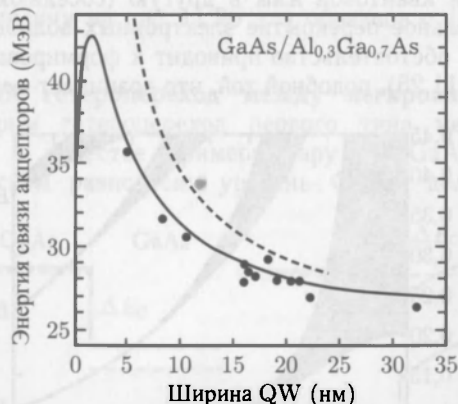


Рис. 11.23. Экспериментальные значения энергии связи акцептора в $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ квантовой яме (черные кружочки) [798] как функции ширины ямы. Сплошные линии — теория (вариационные вычисления) для акцептора в центре ямы с учетом четырех валентных подзон и конечности барьеров. Штриховая линия — водородоподобная модель с барьерами бесконечной высоты [799]

Связывающий потенциал квантовой ямы также сжимает электронно-дырочную пару, связанную в экситон, что также увеличивает соответствующее кулоновское взаимодействие. Поэтому энергия связи экситонов в квантовых ямах больше, чем в объемном материале, и зависит от ширины ямы (рис. 11.24). В простой водородоподобной модели для бесконечно глубоких потенциальных ям энергия связи

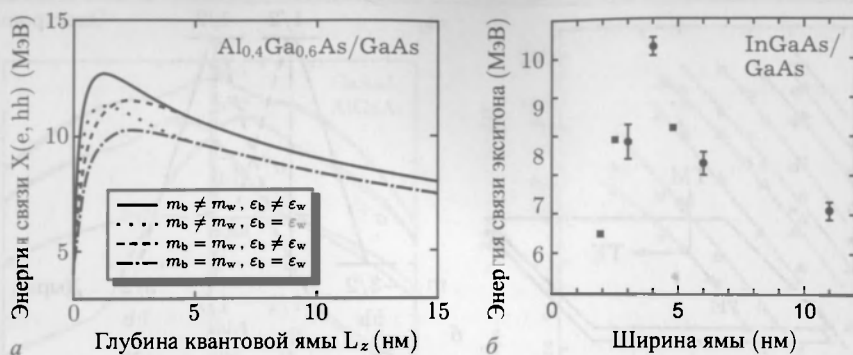


Рис. 11.24. *а* — теоретические (вариационные) значения (сплошные линии) энергии связи экситона с тяжелой дыркой от ширины квантовой ямы $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ с использованием различных аппроксимаций (другие линии) [800]. *б* — экспериментальные значения энергии связи экситона в $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ квантовых ямах различной ширины: кружочки — данные работы [801] (величина x не указана), квадратики — данные из [802] ($x = 0,18$)

экситона в пределе $L_z \rightarrow 0$ равна четырем энергиям связи объемного экситона. В реальных расчетах, однако, необходимо учитывать и различие диэлектрических проницаемостей, равно как и возможное отличие высот правого и левого барьеров, и потенциал сил зеркального отображения зарядов.

11.3.3. Сверхрешетки. В сверхрешетках толщина энергетических барьеров между соседними ямами, как правило, настолько мала, что позволяет носителям туннелировать из одной квантовой ямы в другую (соседнюю), или, иными словами, существует значительное перекрытие электронных волновых функций соседних потенциальных ям. Это обстоятельство приводит к формированию соответствующей зонной структуры (рис. 11.25), подобной той, что возникает в модели Кронига–Пенни

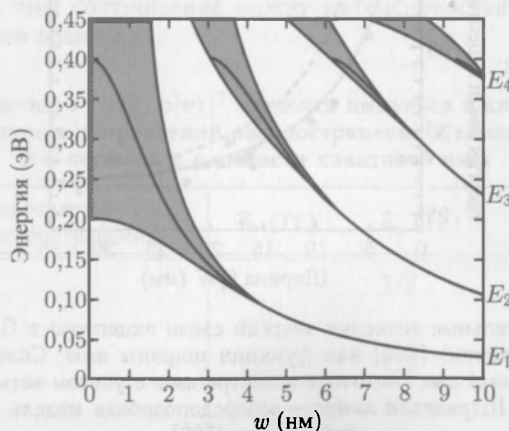


Рис. 11.25. Зонная структура сверхрешетки с высотой потенциальной ступеньки 0,4 эВ и одинаковой толщиной w барьеров и ям ($L_{QW} = L_{\text{barr}}$) [803]

(раздел 6.2.3). Применительно к сверхрешеткам такие разрешенные зоны называют минизонами из-за их сравнительно небольшой ширины. При этом плотность состояний уже не испытывает скачков, а описывается функцией типа \arccos . Соответ-

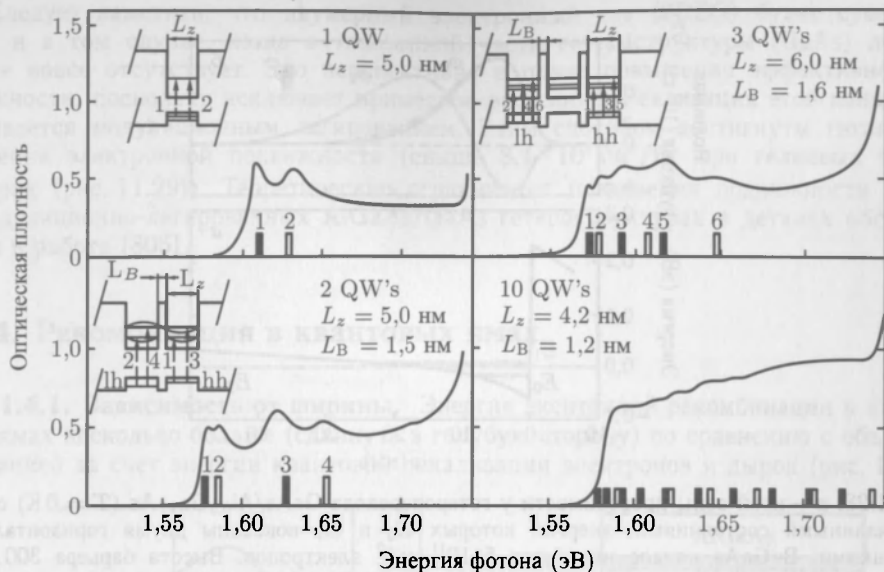


Рис. 11.26. Спектры поглощения одиночной, двух, трех и десяти связанных квантовых ям. Теоретически предсказанные энергии переходов с тяжелыми (легкими) дырками обозначены заполненными (пустыми) столбиками [804]

ствующие изменения плотности состояний, проявляющиеся в спектрах поглощения света, показаны в сравнении на рис. 11.26 для образцов с 1, 2, 3 и 10 связанными квантовыми ямами.

11.3.4. Одиночный гетеропереход между легированными материалами.

Сначала мы рассмотрим гетеропереход первого типа между *p*-легированными материалами, выбрав в качестве примера пару *p*-AlGaAs/*n*-GaAs (рис. 11.27). Поскольку в термическом равновесии уровень Ферми должен быть постоянным

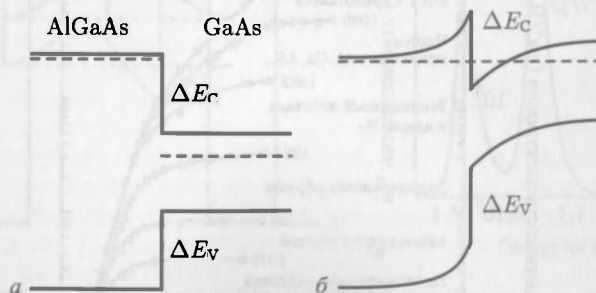


Рис. 11.27. Схема формирования треугольной потенциальной ямы в *p*-AlGaAs/*n*-GaAs гетероструктуре перед (а) и после (б) выравнивания уровней Ферми

величиной, часть электронов из приграничной области AlGaAs переходят в приграничную область GaAs, формируя тем самым треугольную потенциальную яму в GaAs у границы раздела, где и накапливаются в форме двумерного электронного газа (2DEG) (рис. 11.28). В результате поверхностная плотность электронного заряда на квантовых уровнях потенциальной ямы в точности равна

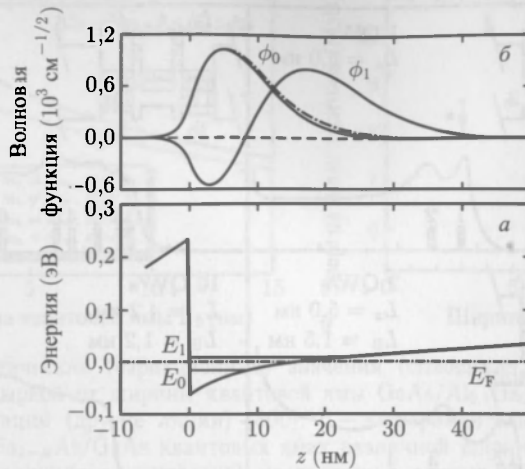


Рис. 11.28. *a* — край зоны проводимости у гетероперехода GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As ($T = 0$ K) с двумя связанными состояниями, энергии которых E_0 и E_1 показаны двумя горизонтальными линиями. В GaAs канале находится $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ электронов. Высота барьера 300 мэВ, $N_D^{\text{GaAs}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Уровень Ферми расположен при $E = 0$, что указано штрихпунктирной линией. *б* — огибающие волновые функции ϕ_0 и ϕ_1 связанных состояний, штрихпунктирная линия отвечает расчетам без учета обменного и корреляционного взаимодействий [806]

электронному заряду, покинувшему широкозонную окрестность гетероперехода. Точное распределение потенциала и заряда, локализованного на поверхностных уровнях, дается совместным (самосогласованным) решением уравнений Пуассона и Шредингера методом последовательных итераций.



Рис. 11.29. Прогресс в достижении сверхвысоких подвижностей в GaAs, обусловленный соответствующими техническими достижениями [808], ©2003 с разрешения Elsevier

Следует заметить, что двумерный электронный газ (2DEG) будет существовать и в том случае, когда в узкозонной части гетероструктуры (GaAs) легирование вовсе отсутствует. Это перспективно в плане повышения эффективной подвижности, поскольку исключает примесное рассеяние. Реализация этой концепции называется модуляционным легированием. Этим способом достигнуты гигантские значения электронной подвижности (свыше $3,1 \cdot 10^4$ см²/Вс при гелиевых температурах (рис. 11.29)). Теоретические ограничения повышения подвижности 2DEG в модуляционно-легированных AlGaAs/GaAs гетероструктурах в деталях обсуждаются в работе [805].

11.4. Рекомбинация в квантовых ямах

11.4.1. Зависимость от ширины. Энергия экситонной рекомбинации в квантовых ямах несколько больше (сдвинута в голубую сторону) по сравнению с объемной ситуацией за счет энергии квантовой локализации электронов и дырок (рис. 11.30).

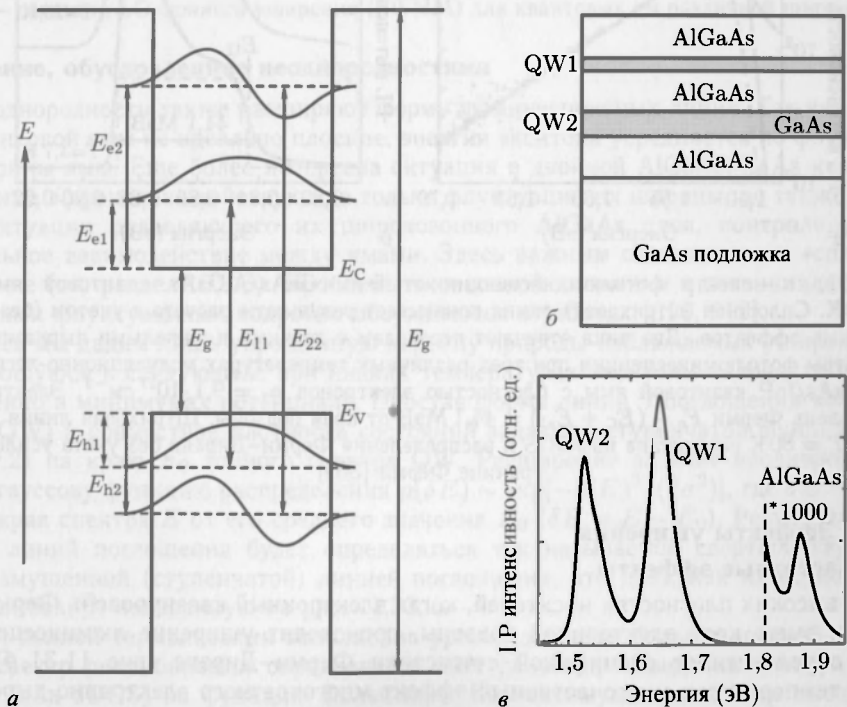


Рис. 11.30. *а* — схематичная энергетическая диаграмма квантовых ям с двумя электронными связанными состояниями ($e1$, $e2$) и дырочными ($h1$, $h2$) с рекомбинацией между ними с энергиями E_{11} и E_{22} . *б* — схематичное изображение слоистой гетероструктуры с двумя GaAs/Al_{*x*}Ga_{1-*x*}As квантовыми ямами толщиной 3 нм и 6 нм. *в* — спектр фотолюминесценции ($T = 300$ K) гетероструктуры (*б*). Малая величина верхней границы люминесцентного спектра при 1,88 эВ соответствует значению $x = 0,37$ (см. рис. 6.13, *в*)

Форма линий излучательной электронно-дырочной рекомбинации в квантовых ямах определяется произведением совместной плотности состояний (JDOS) и больцма-

новской функцией (когда применима статистика Больцмана). JDOS задается ступенчатой функцией (функцией Хевисайда $H(E)$)

$$I(E) \propto H(E - E_{11}) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (11.9)$$

где $E_{11} = E_g + E_{e1} + E_{h1}$ отвечает энергетическим сдвигам первых электронной и дырочной подзон, как это показано на рис. 11.30. Представленные на рис. 11.31, а спектры люминесценции показывают, что усиленный квантовой локализацией экситонный энергетический сдвиг проявляется даже при комнатных температурах [807].

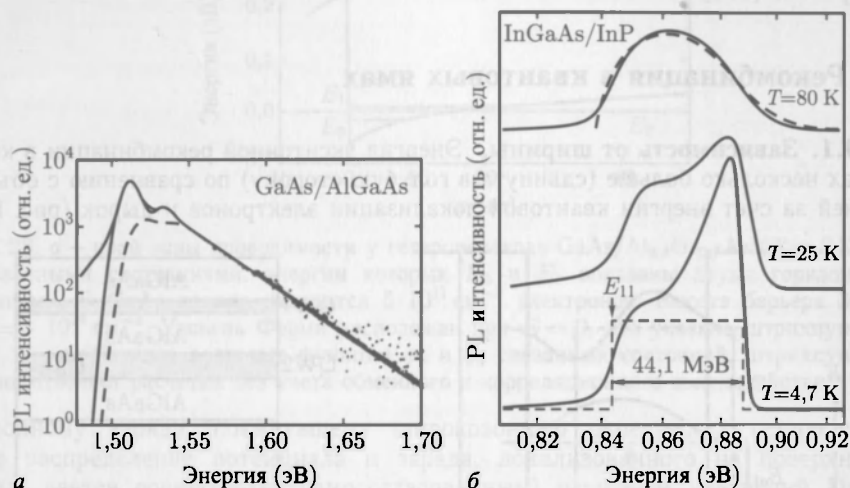


Рис. 11.31. а — спектр фотолюминесценции от 5-нм GaAs/AlGaAs квантовой ямы при $T = 300$ К. Сплошная (штриховая) линия показывает результаты расчета с учетом (без учета) экситонных эффектов. Два пика отвечают переходам с легкими и тяжелыми дырками [808]. б — спектры фотолюминесценции при трех различных температурах модуляционно-легированной InGaAs/InP квантовой ямы с плотностью электронов $n_s = 9,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Электронный квазиуровень Ферми $F_n - (E_C + E_{e1}) = 44,1 \text{ МэВ}$ от края подзоны. Штриховая линия в спектре при $T = 80$ К рассчитана из JDOS и распределения Ферми–Дирака без учета усиления на границе Ферми [809]

11.4.2. Эффекты уширения Многочастотные эффекты

При высоких плотностях носителей, когда электронный квазиуровень Ферми оказывается выше края электронной подзоны, происходит уширение люминесцентных пиков, обусловленное спецификой статистики Ферми–Дирака (рис. 11.31, б). При низких температурах многочастичный эффект многократного электронно-дырочного рассеяния электронов на краю фермиевского распределения приводит к появлению дополнительного пика под названием «краевая Ферми-сингулярность», подробно обсуждаемого в [809].

Гомогенное (однородное) уширение

Температурная зависимость однородного уширения линий люминесценции в квантовых ямах исследована в [810] аналогична зависимости для однородного уширения в объемном материале (раздел 9.5.8) с близкими значениями параметра ЛО-уширения. На рис. 11.32, а показаны спектры отражения при различных температурах от квантовой ямы (QW) шириной 17 нм GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As. Изменения

параметра LO-уширения с шириной ямы показаны на рис. 11.32, б, а сами величины сопоставимы со значением LO-уширения в объеме.

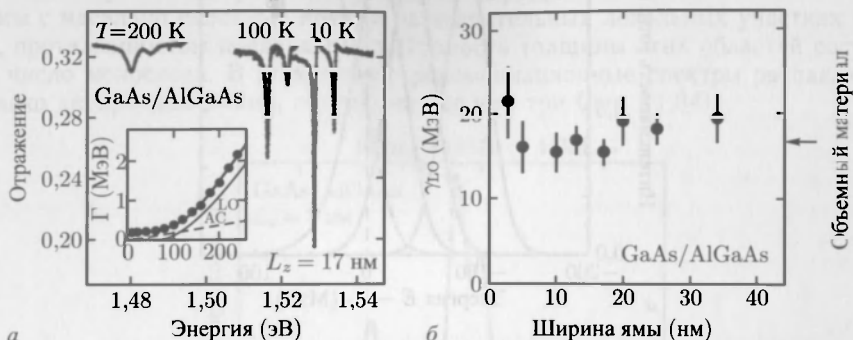


Рис. 11.32. *а* — спектры отражения от квантовой ямы GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As шириной 17 нм при различных температурах. На врезке — температурная зависимость однородно уширенной линии. *б* — параметр LO-фонного уширения (FWHM) для квантовых ям различной ширины [810]

Уширение, обусловленное неоднородностями

Неоднородности также расширяют форму люминесцентных линий. Так как границы квантовой ямы не идеально плоские, энергия экситона усредняется по флуктуациям ширины ямы. Еще более интересна ситуация в двойной AlGaAs/GaAs квантовой яме, когда эффективно действуют не только флуктуации их ширины, но также важны и флуктуации разделяющего их широкозонного AlGaAs слоя, контролирующего туннельное взаимодействие между ямами. Здесь важным оказывается и «сплавное» уширение (см. раздел 10.3.3). Проблемы экситонной динамики в потенциалах с хаотическими флуктуациями подробно обсуждаются в работах [811, 812].

Здесь мы дадим лишь упрощенную картину природы наблюдаемых уширений, заключающуюся в следующем: при низких температурах экситоны находятся преимущественно в минимумах потенциала. Простая форма линий ¹⁾ поглощения квантовой ямой (QW) и совместная плотность состояний задаются ступенчатой функцией (см. табл. 9.2) на краю E_0 зонного спектра QW. Расширение за счет неоднородностей имеет гауссову функцию распределения $p(\delta E) \sim \exp[-(\delta E)^2/(2\sigma^2)]$, где δE — отклонение края спектра E от его среднего значения E_0 ($\delta E = E - E_0$). Результирующая форма линий поглощения будет определяться так называемой сверткой гауссианы и невозмущенной (ступенчатой) линией поглощения, что дает, как известно, функцию ошибок ²⁾, показанную на рис. 11.33, *а*.

При полной термализации заполнение уровня задается бoльцмановской функцией, а спектр рекомбинации определяется интегралом произведения спектра поглощения (или JDOS) на функцию Больцмана. Ее максимум оказывается смещенным в красную сторону от E_0 на величину порядка ³⁾

$$\Delta E(T) = -\frac{\sigma^2}{kT} = \gamma(T)kT. \quad (11.10)$$

Этот сдвиг между эмиссией и поглощением называют также сдвигом Стокса.

¹⁾ Без учета экситонного усиления.

²⁾ Функция ошибок определяется как $\text{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-t^2) dt$.

³⁾ Формула (11.10) для произведения гауссианы и функции Больцмана является точной.

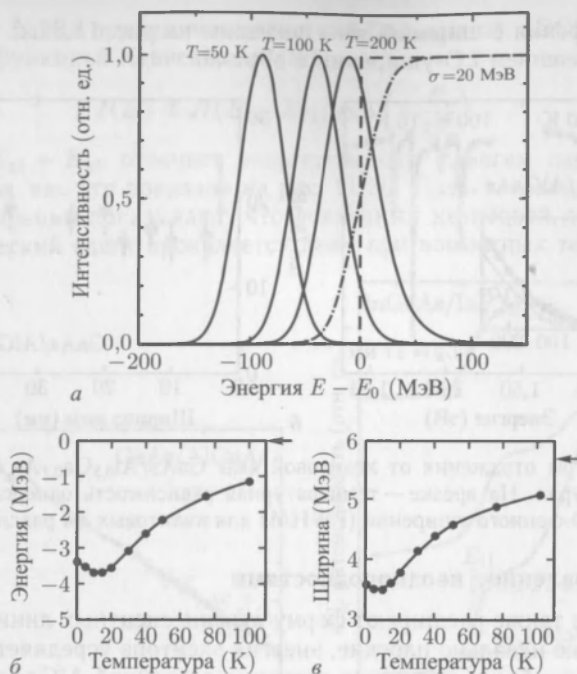


Рис. 11.33. *a* — рекомбинационные спектры (сплошные линии, нормированные к одинаковой амплитуде) в модели квантовой ямы с полностью термализованными носителями при различных (указанных на рисунке) температурах, штриховая (штрихпунктирная) линия — это невозмущенная (неоднородно уширенная $\sigma = 20$ МэВ) форма края поглощения QW. Энергии отсчитываются относительно положения края поглощения невозмущенной QW, обозначенного E_0 . *б* — теоретическое значение энергии и *в* — ширины линии рекомбинации экситонов в модели разупорядоченной квантовой ямы. Значения высокотемпературных пределов отмечены стрелками [811]

За время жизни, ограниченное, по крайней мере, излучательной рекомбинацией, экситоны успевают занять энергетические позиции, отвечающие больцмановской статистике, но только в каком-то одном локальном минимуме потенциала. Следовательно, их термализация может быть неполной из-за недостаточно интенсивной поверхностной диффузии. Этот эффект особенно важен при пониженных температурах, когда оказывается подавленной термоэмиссия экситона из какого-либо потенциального минимума в соседний, более глубокий. В этих случаях так называемый красный сдвиг оказывается меньше предсказанного формулой (11.10). Соответствующее усложнение формы линии излучательной рекомбинации, показанное на рис. 11.33, *б*, дают результаты численного моделирования [811]. Одновременно оказывается минимальной и ширина рекомбинационного спектра (рис. 11.33, *в*). Эти теоретические предсказания находятся в соответствии с результатами экспериментов [813, 814].

Аналитическая модель для температурно зависящей локализации при наличии беспорядка [815] дает уширение $0 < \gamma < \gamma_0 = (\sigma/kT)^2$ (11.10).

Флуктуации потенциала могут локализовать продольное движение экситонов при низких температурах [821], проявляя тем самым свойства типа квантовых точек (см. раздел 13.3). Локализованные и делокализованные экситоны разделены границей, называемой краем подвижности [816], а переход между этими двумя режимами называют переходом Мотта [817].

Островки монослойного роста

При некоторых специфических условиях выращивания можно получить квантовые ямы с идеально плоскими краями на значительных локальных участках поверхности, протяженностью порядка 1 мкм. Разность толщины этих областей составляет целое число монослоев. В этом случае рекомбинационные спектры распадаются на несколько дискретных линий, обычно на две или три (рис. 11.34).

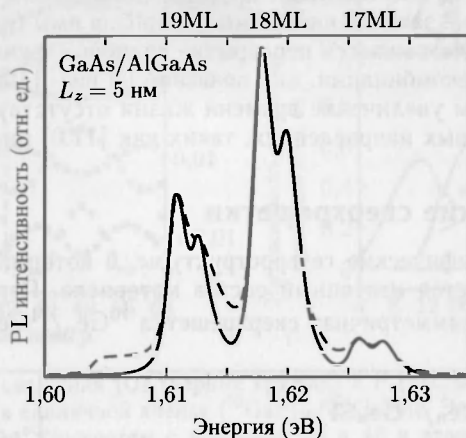


Рис. 11.34. Спектр фотолуминесценции ($T = 2\text{ K}$) (точки) от квантовой ямы GaAs/AlGaAs, MBE-выращенной с 120-секундными прерываниями роста. Рекомбинация обусловлена экситонной рекомбинацией в островках высотой $a_0/2$. Сплошная линия — согласующая аппроксимация с учетом уширения времени жизни ($\Gamma = 1,36\text{ МэВ}$) и остаточного неоднородного уширения ($G = 0,04\text{ МэВ}$), обусловленного плавными флуктуациями в AlGaAs барьерах. Расстояние между пиками много больше kT . Причины дублетности пиков обсуждаются в [807]

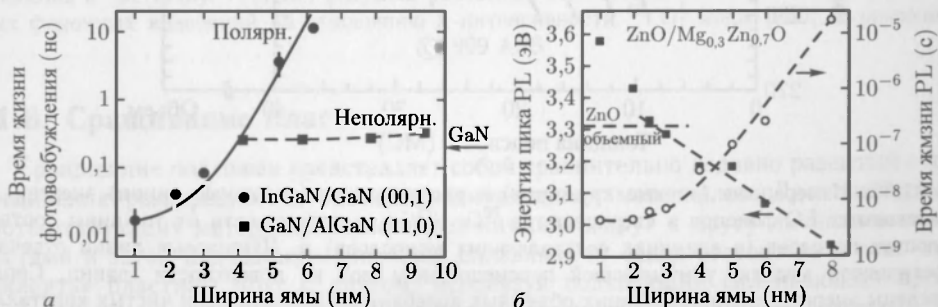


Рис. 11.35. а — излучательное время жизни электрон-дырочных пар в полярно [00.1]-ориентированных $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaN}$ (кружки) и неполярно [11.0]-ориентированных $\text{GaN}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ (квадратики) квантовых ямах различной ширины. Сплошная линия — масштабированная теоретическая зависимость электрон-дырочного перекрытия для InGaN/GaN QWs. Штриховые линии проведены для наглядности. Стрелка отмечает значение — рекомбинационного времени жизни в объемном GaN [823, 824]. б — энергия низкотемпературного PL-пика (черные квадратики) в квантовых ямах $\text{ZnO}/\text{Mg}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}$ различной ширины L_z (ширина барьеров $L_B = 5\text{ нм}$). Штриховая линия показывает зависимость от встроенного поля 0,9 мВ/см, горизонтальная штриховая линия указывает рекомбинационную энергию в объемном ZnO. Время жизни, определенное на PL, — кружки, штриховая линия для наглядности [821]

11.4.3. Квантово-ограниченный эффект Штарка. Квантово-ограниченный Штарк-эффект (QCSE, раздел 12.1.2) — это сдвиг энергии квантовых уровней в яме под действием электрического поля, направленного вдоль ширины ямы. Сильный эффект существует при соответствующих комбинациях пиро- и пьезоэлектрических материалов, таких как *c*-ориентированные (In,Ga)N/(Al,Ga)N [818, 819] или (Cd,Zn)O/(Mg,Zn)O [820, 821] квантовые ямы, за счет встроенных электрических полей (см. раздел 14.2). QCSE вызывает красный сдвиг линии тем больший, чем шире яма, и следует ширине запрещенной зоны материала ямы (рис. 11.35). Кроме того, с ростом ширины ямы уменьшается перекрытие волновых функций, что увеличивает время излучательной рекомбинации, как показано на рис. 11.35. Пирозлектрическое поле и связанное с этим увеличение времени жизни отсутствуют в квантовых ямах, выращенных в неполярных направлениях, таких как [11.0] рис. 11.35, *a*.

11.5. Изотопические сверхрешетки

Так называют специфические гетероструктуры, в которых пространственно модулированным оказывается изотопный состав материала. Первой гетероструктурой названного типа была симметричная сверхрешетка $^{70}\text{Ge}_n/^{74}\text{Ge}_n$ [822]. На рис. 11.36

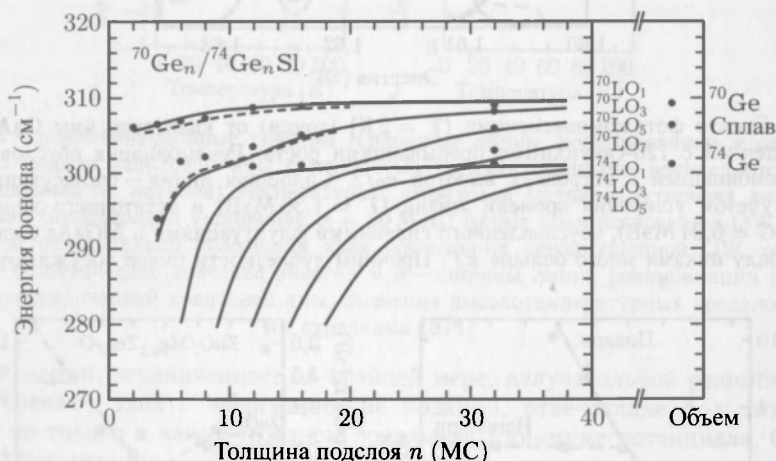


Рис. 11.36. Измеренные (черные кружочки) и рассчитанные (сплошные линии) энергии локализованных LO-фононов в сверхрешетке $^{70}\text{Ge}_n/^{74}\text{Ge}_n$ в зависимости от толщины соответствующих подслоев (в единицах составляющих монослоев) n . Штриховые линии отвечают теоретической модели, учитывающей перемешивание мод на поверхности границ. Справа приведены энергии соответствующих объемных колебаний в изотопически чистых кристаллах ^{70}Ge и ^{74}Ge и сплаве $^{70}\text{Ge}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ [822]

показаны энергии оптических фононов в этой системе с различным числом слоев n , определяемые методом рамановской спектроскопии. Моды, классифицированные как $^{70}\text{LO}_m$ и $^{74}\text{LO}_m$, указывают материал, в котором максимальна амплитуда колебаний, а m — число максимумов в этой среде¹⁾. На рис. 11.37, *a* показаны пространственные графики атомных смещений и поляризации оптических колебаний такого рода в сверхрешетке $^{69}\text{GaP}_{16}/^{71}\text{GaP}_{16}$. Теоретические значения энергий соответствующих фононов, в зависимости от периода сверхрешетки представлены на рис. 11.37, *б*.

¹⁾ Только моды с четным m являются Раман-активными.

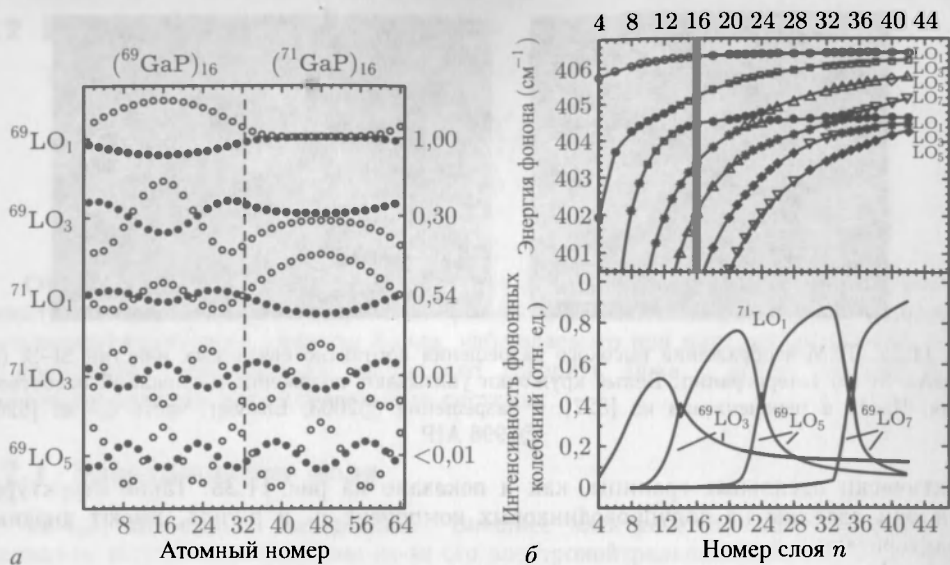


Рис. 11.37. *a* — атомные смещения [Ga (черные кружки) и P (пустые кружки)] LO-колебаний с нечетными индексами в единичной ячейке $(^{69}\text{GaP})_{16}/(^{71}\text{GaP})_{16}$. Эти колебания симметричны по отношению к атомным плоскостям с номерами 16 и 48 в этом примере. Индексы слева показывают доминирующий тип колебаний, справа — дают относительную интенсивность рамановского рассеяния (по отношению к его величине для $^{69}\text{LO}_1$ моды). Жирные черточки на вертикальных слоях соответствуют нулевым смещениям атомов для соответствующей моды. *б* — верхний рисунок: энергии колебаний LO-фононов с нечетными индексами в GaP изотопных сверхрешетках, рассчитанные в модели с планарным связанным зарядом для случая идеальных гетерограниц. $^{69}\text{LO}_m$ моды показаны не закрашенными символами, а $^{71}\text{LO}_m$ моды — закрашенными. Затемненная область отмечает слой $n = 16$, атомные смещения в котором показаны в части (*a*). Нижний рисунок: расчетные относительные интенсивности исследуемых фононных колебаний по отношению к интенсивности $^{69}\text{LO}_1$ моды [259], с разрешения ©1999 APS

11.6. Сращивание пластин

Сращивание подложек представляет собой сравнительно недавно развитый способ соединения разнородных и сильно различающихся материалов. Две пластины из соответствующих материалов крепко прижимаются друг к другу лицевыми поверхностями и затем подходящим способом сплавляются. Идея состоит не в том, чтобы «склеить» пластины друг с другом, используя подходящий склеивающий органический материал, а в образовании сильных атомных связей между атомами этих материалов и формировании близких к идеальности границ раздела. В некоторых ситуациях требуются границы раздела, не затрудняющие нормальный транспорт носителей заряда сквозь эти поверхности. Менее жесткие условия на совершенство границы раздела налагают требования обеспечения фотонного транспорта. Механические несовершенства, такие как шероховатость поверхности, пылевые частицы и тому подобное, должны быть исключены в технологии сращивания, как создающие соответствующие «пустоты».

Для сращивания различных материалов разработан ряд соответствующих методов [825, 826]. Такие процессы особенно успешны при сращивании пластин значительных размеров. При должном выборе подходящей методики можно создавать

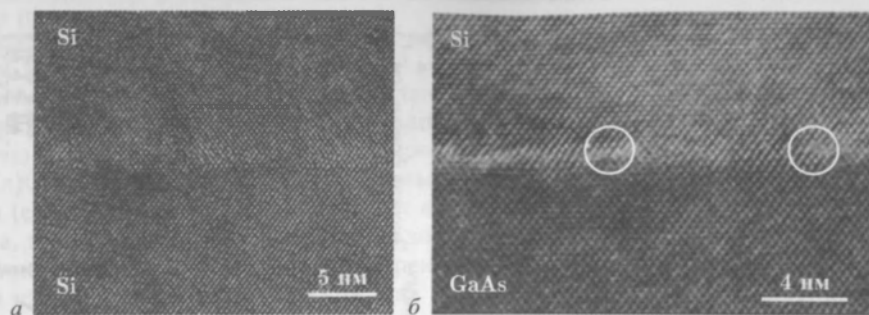


Рис. 11.38. ТЕМ-изображение высокого разрешения контактно связанных пластин Si-Si (а) и GaAs-Si (б) гетерограниц. Белые кружочки указывают положение дислокаций несоответствия. Часть а перепечатана из [827], с разрешения ©2003, Elsevier, часть б — из [828], ©1998 AIP

практически идеальные границы, как и показано на рис. 11.38. Такие структуры, если они сделаны из полупроводниковых компонент п- и р-типа, имеют диодные характеристики.

12 ВНЕШНИЕ ПОЛЯ

От внешних электрических и магнитных полей зависят как энергетические спектры твердых тел, так и их электрические и оптические свойства. Некоторые результаты квантового эффекта Холла, наблюдаемого при высоких магнитных полях и криогенных температурах, заставляют говорить даже о новом специфическом состоянии материи в многочастичных системах.

12.1. Электрические поля

12.1.1. Объемные материалы. Внешнее электрическое поле не влияет на движение центра масс экситона из-за его электронейтральности, а действует только на относительное движение его компонент электрона и дырки. Соответствующий гамильтониан в пренебрежении кулоновским взаимодействием имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - e\mathcal{E}z, \quad (12.1)$$

где μ — приведенная масса, а z — направление приложенного поля \mathcal{E} .

В плоскости, перпендикулярной полю, решением (12.1) для поперечных относительных движений являются плоские волны.

В электрическом поле зоны наклоняются (рис. 12.1). При этом положение запрещенной зоны становится зависимым от координаты z . Соответственно происходит изменение волновых функций, приобретающих экспоненциальные хвосты в запрещенной зоне. После разделения переменных уравнение Шредингера для движения в направлении электрического поля z имеет вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dz^2} - e\mathcal{E}z - E_z\right)\phi(z) = 0, \quad (12.2)$$

которое в безразмерных координатах $\xi = \frac{E_z}{\Theta} - z\left(\frac{2\mu e}{\hbar^2}\mathcal{E}\right)^{1/3}$, где $\Theta = \left(\frac{e^2\mathcal{E}^2\hbar^2}{2\mu}\right)^{1/3}$ — так называемая оптоэлектронная энергия, имеет вид

$$\frac{d^2 f(\xi)}{d\xi^2} - \xi f(\xi) = 0. \quad (12.3)$$

Решением (12.3) является функция Эйри $\text{Ai}(\xi)$ (см. рис. 12.2):

$$\phi_{E_z}(\xi) = \frac{\sqrt{e\mathcal{E}}}{\Theta} \text{Ai}(\xi). \quad (12.4)$$

Подэкспоненциальный множитель здесь обеспечивает ортогональность (по отношению к E_z), а спектр поглощения дается формулой

$$\alpha(\omega, E) \propto \frac{1}{\omega} \sqrt{\Theta} \pi [\text{Ai}'^2(\eta) - \eta \text{Ai}^2(\eta)], \quad (12.5)$$

где $\eta = (E_g - E)/\Theta$ и $\text{Ai}'(x) = d\text{Ai}(x)/dx$.

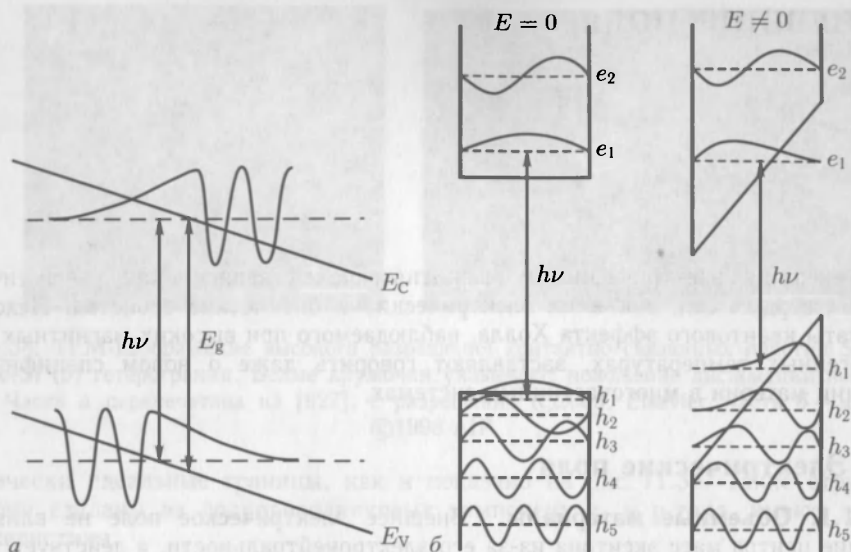


Рис. 12.1. Влияние электрического поля на: объемный материал (а) (наклон зон) и квантовую яму (б) (локальный квантовый эффект Штарка, ОССЕ)

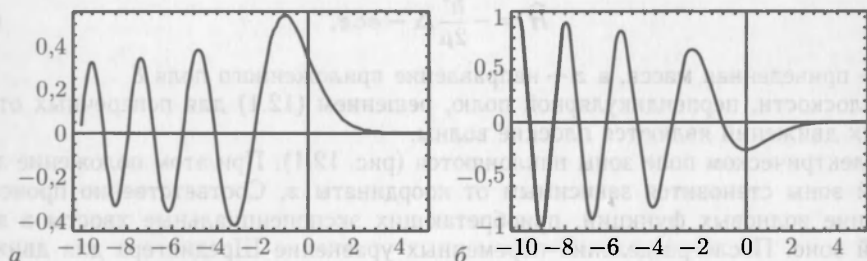


Рис. 12.2. Функции Эйри: $Ai(x)$ (а), $Ai'(x)$ (б)

Оптические переходы с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны, оказываются возможными благодаря комплексному процессу фотоноблегченного туннелирования. Для энергий, меньших запрещенной зоны, спектр поглощения имеет вид экспоненциального хвоста, падающего при уменьшении энергии. В области же разрешенных частот, выше ширины запрещенной зоны, в спектре поглощения появляются специфические пики, так называемые осцилляции Франца-Келдыша (ФКО) (рис. 12.3, а). Они масштабированы на шкале частот характерной оптоэлектронной энергией Θ , где положение n -го пика E_n определяется нелинейным соотношением ($\nu \sim 0,5$)

$$(E_n - E_g)^{3/2} \propto (n - \nu) \mathcal{E} \sqrt{\mu}. \quad (12.6)$$

Считается, что отклонения от отмеченной периодичности связаны с непараболическостью энергетического спектра носителей. При известной массе соотношение (12.6) позволяет определить истинную величину электрического поля. Следует сказать, что отчетливые ФКО осцилляции на краю поглощения возникают при достаточной пространственной однородности внешнего поля.

Экспериментальные спектры поглощения, однако, демонстрируют колебательную структуру и при достаточно низких полях. Эти пики считаются обусловленными

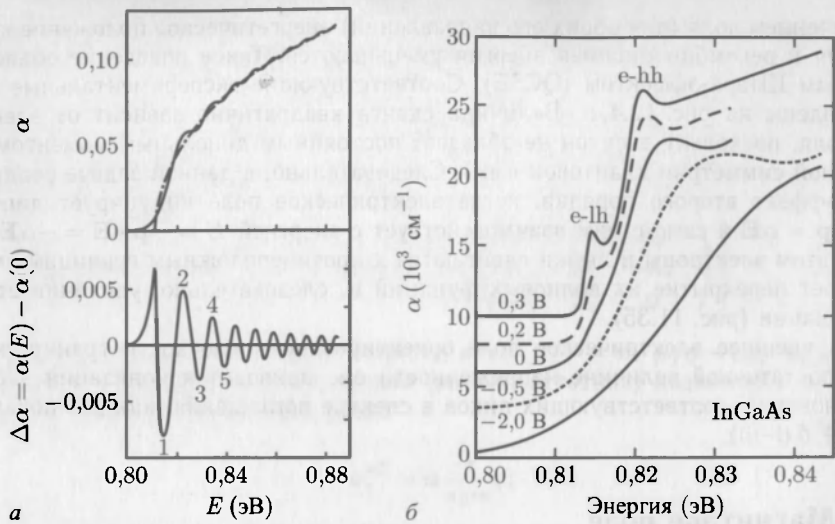


Рис. 12.3. *а* — теоретически рассчитанное поглощение света в объемном полупроводнике с (сплошная линия) и без (штрихпунктирная линия) учета внешнего электрического поля (верхняя панель); электрическая модуляция поглощения (нижняя панель). *б* — экспериментальные спектры поглощения InGaAs на InP при $T = 15$ K при различных напряжениях [829]

внутренней корреляцией экситонных состояний (рис. 12.3, *б*). При усилении электрического поля развиваются ФКО, а амплитуда собственно экситонных пиков уменьшается как следствие полевой ионизации экситонных состояний.

12.1.2. Квантовые ямы. Ясно, что в квантовых ямах нормальное, приложенное перпендикулярно плоскостям, ограничивающим гетеропереход (направление z), поле сдвигает электроны и дырки от их средних положений к противоположным границам ямы (рис. 12.1, *б*). Однако экситоны в яме внешним полем не ионизируются.

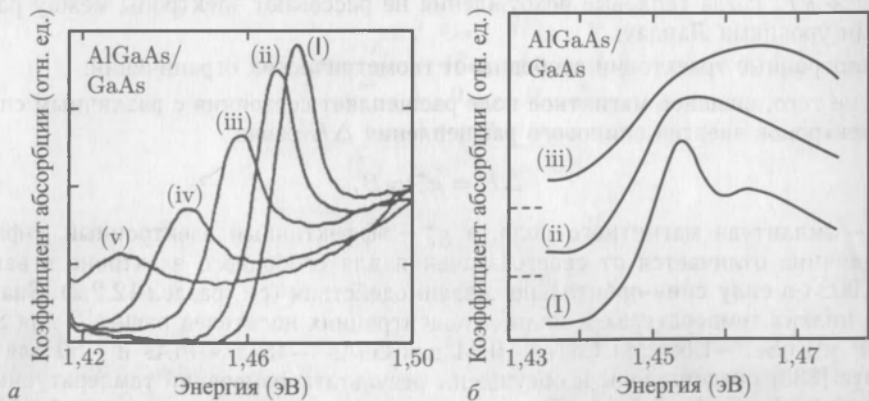


Рис. 12.4. Влияние электрического поля на спектр поглощения многократной квантовой ямы со структурой $n \times (9,5 \text{ нм GaAs}/9,8 \text{ нм Al}_{0,32}\text{Ga}_{0,68}\text{As})$. *а* — электрическое поле вдоль $[001]$ направления роста $n = 50$, индексы от i до v отвечают значениям поля $\mathcal{E} = 0, 0,6, 1,1, 1,5$ и $2 \cdot 10^5$ В/см. *б* — электрическое поле в плоскости гетеропереходов $n = 60$, (i, ii, iii): $\mathcal{E} = 0, 1,1$ и $2 \cdot 10^5$ В/см

С увеличением поля (для обоих его направлений) энергетическое положение края поглощения и рекомбинационная энергия уменьшаются. Такое поведение объясняется квантовым Штарк-эффектом (QCSE). Соответствующие экспериментальные кривые представлены на рис. 12.4, *а*. Величина сдвига квадратично зависит от электрического поля, поскольку экситон не обладает постоянным дипольным моментом (из-за зеркальной симметрии квантовой ямы). Следовательно, в данной задаче реализуется Штарк-эффект второго порядка, когда электрическое поле индуцирует дипольный момент $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$ и само с ним взаимодействует с энергией $E = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -\alpha E^2$.

При этом электроны и дырки сдвигаются к противоположным границам ямы, что уменьшает перекрытие их волновых функций и, следовательно, увеличивает время рекомбинации (рис. 11.35).

Если внешнее электрическое поле ориентировано в плоскости границ раздела, то при достаточной величине напряженности оно приводит к ионизации экситонов и исчезновению соответствующих пиков в спектре поглощения, как это показано на рис. 12.4, *б* (i–iii).

12.2. Магнитное поле

В магнитном поле электроны (или дырки) совершают циклотронное движение с частотой $\omega_c = eB/m^*$ в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, оставаясь на изоэнергетических траекториях в \mathbf{k} -пространстве. Для полупроводников с анизотропной эффективной массой, таких как Si или Ge, квантовая теория циклотронного резонанса дана в [831]. Физика полупроводников в магнитных полях детально изложена в [832]. «Свободное» циклотронное движение естественно происходит только в промежутке между соседними актами рассеяния. Следовательно, заметные проявления чисто циклотронного движения и соответствующих магнетотранспортных свойств возможны лишь когда:

- $\omega_c \tau \gg 1$, т.е. когда среднее время рассеяния достаточно велико, что требует высокой подвижности;
- магнитные поля достаточно велики, а температуры достаточно малы, чтобы $\hbar\omega_c \gg kT$, когда тепловые возбуждения не рассеивают электроны между различными уровнями Ландау;
- циклотронные траектории свободны от геометрических ограничений.

Кроме того, внешнее магнитное поле расщепляет состояния с различным спином. Для электронов энергия спинового расщепления ΔE равна

$$\Delta E = g_e^* \mu_B B, \quad (12.7)$$

где B — амплитуда магнитного поля, а g_e^* — эффективный электронный g -фактор. Эта величина отличается от своего значения для свободного электрона в вакууме $g_e = 2,0023$ в силу спин-орбитального взаимодействия (см. раздел 12.2.2). Значения g_e^* при низких температурах и малых концентрациях носителей равны: 2 для Si, 1,2 для InP и ZnSe, $-1,65$ для CdTe, $-0,44$ для GaAs, -15 для InAs и -50 для InSb. В работе [833] представлены и обсуждены результаты измерений температурных зависимостей g_e^* в GaAs, InP и CdTe. Согласно [834], g -фактор в тонких GaAs/AlGaAs квантовых ямах принимает повышенные значения.

12.2.1. Поглощение на свободных носителях. В отсутствии постоянного магнитного поля поглощение на свободных носителях было рассмотрено в разделе 9.7. Решая (8.25) для постоянного магнитного поля $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ при $\mathbf{H} = H(h_x, h_y, h_z)$

и гармонического электрического поля $\mathbf{E} \propto \exp(-i\omega t)$, найдем выражение для диэлектрического тензора, определив его (сравните с (9.54)) как

$$\epsilon = \frac{i}{\epsilon_0 \omega} \sigma, \quad (12.8)$$

и, используя $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = qN\mathbf{v}$, получим

$$\epsilon(\omega) = -\omega_p^{*2} \left[(\omega^2 + i\omega\gamma)\mathbf{1} - i\omega_c \begin{pmatrix} 0 & -h_x & h_y \\ h_x & 0 & -h_z \\ -h_y & h_z & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1}, \quad (12.9)$$

где $\mathbf{1}$ означает единичную (3×3) матрицу, а $\gamma = 1/\tau = m^* \mu / q$ — параметр затухания, где μ — так называемая оптическая (высоочастотная) подвижность. Плазменная частота (не экранированная) равна

$$\omega_p^{*2} = n \frac{e^2}{\epsilon_0 m^*}, \quad (12.10)$$

а циклотронная частота свободных носителей

$$\omega_c = e \frac{\mu_0 H}{m^*}. \quad (12.11)$$

Если эффективную массу рассматривать как тензор, то в (12.10) и (12.11) $1/m^*$ следует заменить на m^{*-1} . При нулевом магнитном поле и одном типе носителей заряда (12.9) переходит в классическое выражение теории Друде (см. (9.56a))

$$\epsilon(\omega) = -\frac{\omega_p^{*2}}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (12.12)$$

Когда магнитное поле перпендикулярно поверхности образца, т.е. когда $\mathbf{B} = \mu_0(0, 0, H)$, форма магнитооптического диэлектрического тензора упрощается (сравните с (8.20г))

$$\epsilon(\omega) = \frac{-\omega_p^{*2}}{\omega^2} \begin{pmatrix} \tilde{\epsilon}_{xx} & i\tilde{\epsilon}_{xy} & 0 \\ -i\tilde{\epsilon}_{xy} & \tilde{\epsilon}_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\epsilon}_{zz} \end{pmatrix}, \quad (12.13a)$$

$$\tilde{\epsilon}_{xx} = \frac{1 + i\gamma/\omega}{(1 + i\gamma/\omega)^2 - (\omega_c/\omega)^2}, \quad (12.13б)$$

$$\tilde{\epsilon}_{zz} = \frac{1}{1 + i\gamma/\omega}, \quad (12.13в)$$

$$\tilde{\epsilon}_{xy} = \frac{\omega_c/\omega}{(1 + i\gamma/\omega)^2 - (\omega_c/\omega)^2}. \quad (12.13г)$$

Плоскостные компоненты $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ предоставляют информацию о ω_p^* и γ , что позволяет определить n и μ , если эффективная масса известна. Антисимметричная компонента тензора ϵ_{xy} , пропорциональная циклотронной частоте, позволяет определить q/m . Связанное с этим довольно слабое, но конечное двойное лучепреломление зависит от величины и ориентации магнитного поля и может быть экспериментально исследовано в инфракрасном диапазоне, используя так называемую магнитоэллипсометрию [835, 836]. Такие эксперименты с оптическим Холл-эффектом позволяют оптическими средствами определить концентрацию n , подвижность μ ,

эффективную массу ¹⁾ m^* и знак заряда носителей. С помощью обычного электрического Холл-эффекта (см. раздел 8.4) можно определить n , μ и знак заряда, но не эффективную массу.

12.2.2. Энергетические уровни в объемном кристалле. В трехмерном (3D) электронном газе в z -направленном магнитном поле ($\mathbf{B} = [0, 0, B]$) движение электронов в (x, y) плоскостях описывается осцилляциями Ландау, которым квантовомеханически соответствуют энергетические уровни гармонического осциллятора. Магнитное поле не влияет на движение частиц в параллельном магнитному полю z -направлении. Дисперсия этой свободной компоненты движения, как обычно, пропорциональна k_z^2 . Полная энергия уровней при этом

$$E_{nk_z} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2. \quad (12.14)$$

В \mathbf{k} -пространстве эти состояния выглядят концентрическими цилиндрами (рис. 12.5, а). Заполненные состояния в трехмерном электронном газе (3DEG) при $T = 0$ лежат внутри так называемой Ферми-сферы радиусом k_F . Для трехмерных систем плотность состояний на энергии Ферми пропорциональна так называемой фермиевской скорости, т.е. корню квадратному их фермиевской энергии (6.74). В присутствии магнитного поля плотность состояний меняется всякий раз, когда очередной новый цилиндр (с одномерной плотностью состояний (6.78)) касается поверхности Ферми, где $E = E_F$. В реальных системах эти изменения сглаживаются, однако в целом ряде случаев при этом часто сохраняются заметные пики плотности состояний, демонстрирующие ее периодическую природу.

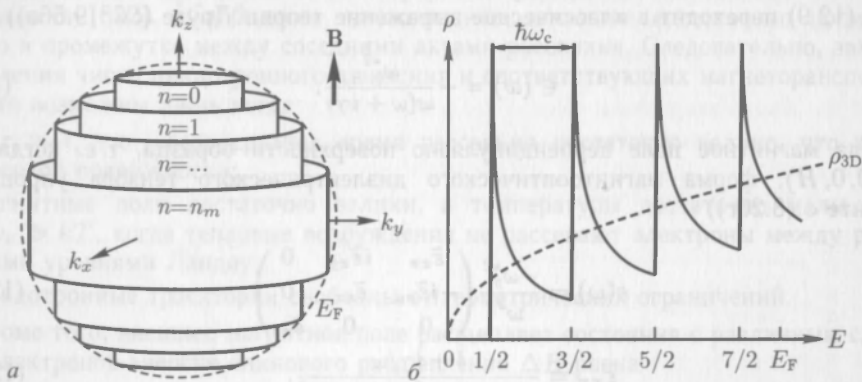


Рис. 12.5. 3D электронный газ во внешнем магнитном поле. а — разрешенные состояния в \mathbf{k} -пространстве для магнитного поля, направленного вдоль оси z . б — плотность состояний (DOS) ρ в зависимости от энергии (в единицах $\hbar \omega_c$). Штриховая линия — трехмерная DOS без магнитного поля [765]

Соответствующий период определяется номером циклотронной орбиты (уровня Ландау) на поверхности Ферми

$$\left(n_m + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c = E_F. \quad (12.15)$$

¹⁾ Отметим, что подвижность и эффективную массу, определенные и измеренные таким образом, называют «оптическими». Другие подходы и методы определения подвижности или эффективной массы могут давать другие, отличные от «оптических», значения исследуемых параметров.

Если число носителей постоянно, плотность состояний на энергии Ферми будет периодически изменяться при изменении магнитного поля пропорционально $1/B$. Сравнивая условия $(n_m + \frac{1}{2}) \hbar \frac{eB_1}{m} = E_F$ и $(n_m + 1 + \frac{1}{2}) \hbar \frac{eB_2}{m} = E_F$ с $\frac{1}{B_1} = \frac{1}{B_2} = \frac{1}{\Delta B}$, найдем

$$\frac{1}{\Delta B} = \frac{e\hbar}{m^* E_F}. \quad (12.16)$$

Отмеченная периодичность используется для экспериментального определения так называемых свойств поверхности Ферми в металлах, например используя осцилляции Шубникова–де Гааза (по магнетосопротивлению) или эффект де Гааза–ван Альфена (осцилляции магниточувствительности).

Уравнение (12.4) следует обобщить для учета расщепления (12.7) уровней Ландау электронным спином. В соответствии с [837] при этом выражение для энергии уровней Ландау имеет вид

$$E_m = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar e B}{m^* (E)} \pm g_e^*(E) \mu_B B, \quad (12.17)$$

с энергонезависимой эффективной массой и g -фактором

$$\frac{1}{m^*(E)} = \frac{1}{m^*(0)} \frac{E_g(E_g + \Delta_0)}{3E_g + 2\Delta_0} \left(\frac{2}{E + E_g} + \frac{1}{E + E_g + \Delta_0} \right), \quad (12.18a)$$

$$g_e^*(E) = g_e^*(E) \frac{E_g(E_g + \Delta_0)}{\Delta_0} \left(\frac{1}{E + E_g} - \frac{1}{E + E_g + \Delta_0} \right) \quad (12.18b)$$

Если пренебречь зависимостью $m^*(E)$ и использовать значение $m(0)$ на краю зоны, то для g -фактора будем иметь:

$$g_e^*(0) = 2 \left[1 - \frac{2\Delta_0}{3E_g(E_g + \Delta_0)} E_p \right]. \quad (12.19)$$

При большом спин-орбитальном расщеплении величина g -фактора значительно отличается от 2 и даже становится отрицательной.

12.2.3. Энергетические уровни в двумерном электронном газе. В 2-мерном (2D) электронном газе, например в квантовых ямах или в потенциальных ямах модуляционно легированных гетерограниц, свободное движение в направлении z невозможно и, следовательно, значение k_z соответствующим образом квантовано. Энергетические уровни в каждой 2D-подзоне отличаются только циклотронной энергией (рис. 12.6, а). При этом плотность состояний представляет собой последовательность δ -образных пиков (рис. 12.6, б). Каждый пик содержит

$$\hat{g} = \frac{eB}{h} \quad (12.20)$$

состояний на единицу площади, поэтому g называют вырождением уровня Ландау (без учета спинowego вырождения и вырождения по числу эквивалентных минимумов в разрешенных зонах). В действительности эффекты разупорядочения приводят к неоднородному уширению этих пиков. При этом состояния в низкочастотных хвостах пиков плотности состояний соответствуют состояниям, локализованным в реальном пространстве.

Итак, в 2D-системах отдельные физические свойства проявляют осцилляторное поведение с изменением уровня Ферми (т.е. при вариациях числа электронов), либо как функции магнитного поля (с периодичностью по $1/B$) при фиксированной энергии Ферми, т.е. фиксированном числе электронов (рис. 12.7).

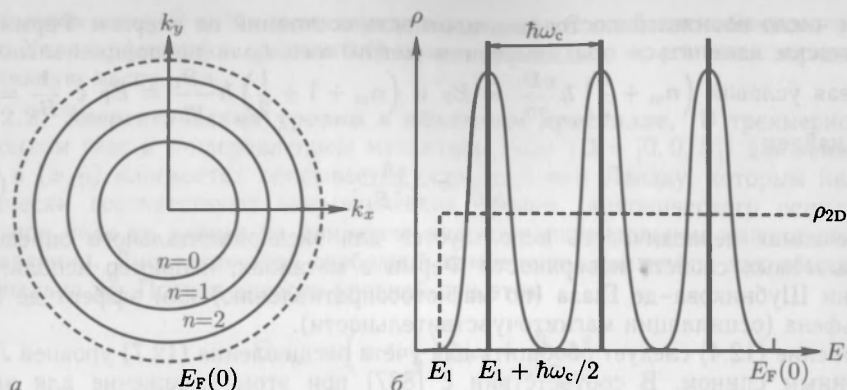


Рис. 12.6. 2D электронный газ во внешнем магнитном поле. *a* — разрешенные состояния в k -пространстве, *б* — плотность состояний (DOS) ρ в зависимости от энергии (в единицах $\hbar\omega_c$). Штриховая линия — двумерная DOS без магнитного поля. Толстые вертикальные линии — δ -образная DOS без учета уширений, тонкая кривая — уширенная DOS [765]

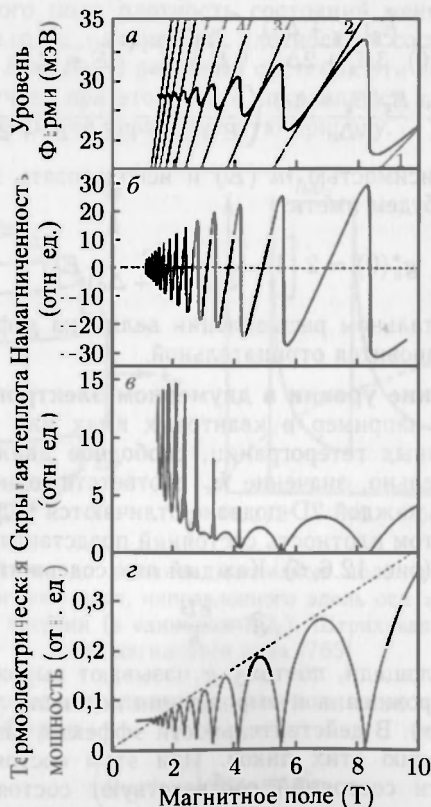


Рис. 12.7. Осцилляторное поведение (теория, $T = 6$ K) 2DEG (GaAs/AlGaAs) в магнитном поле: *a* — уровень Ферми, *б* — намагниченность, *в* — скрытая теплота, *г* — термоэлектрическая мощность. В расчетах предполагалась величина гауссова уширения 0,5 МэВ. С упрощениями [765, 838]

12.2.4. Осцилляции Шубникова–де Гааза. При $T = 0$ поверхностная концентрация электронов n_s в двумерной системе с плотностью состояний $D^{2D}(E) = m^*/\pi\hbar^2$ (6.72) как функция энергии Ферми (без учета спина) есть

$$n_s = \frac{m^*}{2\pi\hbar^2} E_F. \quad (12.21)$$

Используя (2.16), находим (без спинowego и долинного вырождений), что период $1/B \propto n_s$

$$\frac{1}{\Delta B} = \frac{e}{h} n_s. \quad (12.22)$$

Следовательно, плотность носителей в 2DEG можно определить из осцилляций магнетосопротивления. Она пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми (эффект Шубникова–де Гааза). Соответствующие измерения при изменении магнитного поля и фиксированной электронной плотности показаны на рис. 12.8. Периодичность по $1/B$ очевидна. Поскольку только перпендикулярная z -компонента поля действует на движение носителей в плоскости (x, y) , эффект Шубникова–де Гааза не наблюдается в случае магнитных полей, расположенных в плоскости (x, y) .

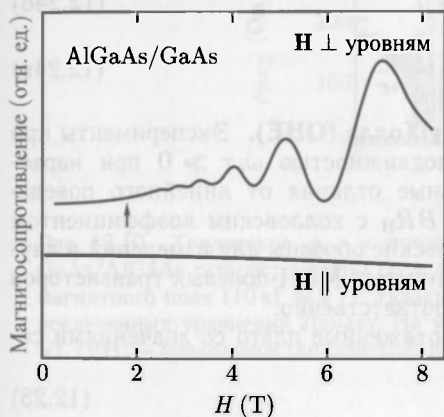


Рис. 12.8. Осцилляции Шубникова–де Гааза в модуляционно легированной AlGaAs/GaAs гетероструктуре с 2DEG, $n = 1,7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $\mu = 11400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Данные из [839]

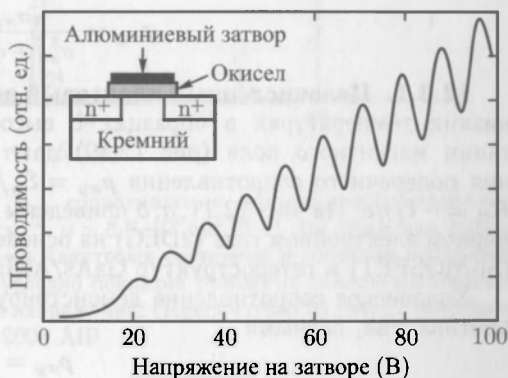


Рис. 12.9. Осцилляции Шубникова–де Гааза в 2DEG на (100) поверхности кремния р-типа ($100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) в магнитном поле 33 кЭрстед и при $T = 1,34 \text{ К}$. Врезка схематически показывает геометрию контактов. Данные из [840]

В другом эксперименте изменялась плотность носителей, а магнитное поле поддерживалось постоянным (рис. 12.9). В известных условиях плотность электронов в инверсном слое кремниевого п-канального МОП-транзистора линейно изменяется с напряжением на затворе (врезка на рис. 12.9 для МОП-диодов) (см. раздел 23.5). В этом эксперименте (уровень Ферми двигался через уровни Ландау) эквидистантность пиков показывает, что, в самом деле, каждый уровень Ландау вмещает одно и то же число состояний.

12.3. Квантовый эффект Холла

При больших магнитных полях, низких температурах и высоких подвижностях 2D электронный газ демонстрирует отклонения от классического поведения. Поэтому, отказавшись от классической трактовки Холл-эффекта (основанной на

классической теории Друде с учетом силы Лоренца), генерацию поля \mathcal{E}_y , перпендикулярного направлению тока j_x (см. раздел 8.4), можно описывать с помощью тензора проводимости σ (здесь только в плоскости x, y)

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \tau \\ -\omega_c \tau & 1 \end{pmatrix}, \quad (12.23a)$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 \frac{1}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \rightarrow 0, \quad (12.23b)$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_0 \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \rightarrow \frac{ne}{B}, \quad (12.23b)$$

где σ_0 — проводимость при нулевом поле $\sigma_0 = ne^2 \tau / m^*$ (8.5). Здесь стрелки означают предельный переход $\omega_c \tau \rightarrow \infty$, т.е. большие магнитные поля. Соответственно тензор удельного сопротивления $\rho = \sigma^{-1}$

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ -\rho_{xy} & \rho_{xx} \end{pmatrix}, \quad (12.24a)$$

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \rightarrow 0, \quad (12.24b)$$

$$\rho_{xy} = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \rightarrow -\frac{B}{ne}. \quad (12.24b)$$

12.3.1. Целочисленный квантовый эффект Холла (QHE). Эксперименты при низких температурах в образцах с высокой подвижностью $\omega_c \tau \gg 0$ при нарастании магнитного поля (рис. 12.10) дают сильные отличия от линейного поведения поперечного сопротивления $\rho_{xy} = \mathcal{E}_y / j_x = B R_H$ с холловским коэффициентом $R_H = -1/ne$. На рис. 12.11, а, б приведены холловские образцы для измерений в двумерном электронном газе (2DEG) на основе кремниевых МОП-полевых транзисторов (Si-MOSFET) и гетероструктур GaAs/AlGaAs соответственно.

Холловское сопротивление демонстрирует протяженные плато со значениями сопротивления, равными

$$\rho_{xy} = \frac{1}{i} \frac{h}{e^2}, \quad (12.25)$$

т.е. целочисленными частями так называемого квантового удельного сопротивления $\rho_0 = h/e^2 = 25812,807 \text{ Ом}$, которое в последнее время называют и постоянной фон Клитцинга. На рис. 12.10 показано спиновое расщепление первого ($n = 1$) уровня Ландау (и чуть меньшее для $n = 2$). Отметим, что наибольшее холловское плато отвечает плотному заполнению нулевого ($n = 0$) уровня Ландау с квантовым удельным сопротивлением $\rho_0/2$, обусловленным 2-х кратным спиновым вырождением. Целочисленный квантовый эффект Холла и соответствующее значение ρ_0 , о которых впервые было сообщено в работах [843, 844], были затем наблюдаемы большим числом авторов на различных образцах при отличающихся значениях температур, подвижностей, электронных плотностей двумерного электронного газа и материалов гетероструктур.

В пределах наблюдаемых плато абсолютные значения сопротивления измеряются с высокой $\sim 10^{-7}$ (вплоть до $4 \cdot 10^{-9}$) точностью, которая обеспечивает создание нового эталона Ома [845, 846], на два порядка более точного, чем его реализация в системе СИ. Кроме этого, целочисленный квантовый Холл-эффект дает возможность независимого определения так называемой постоянной тонкой структуры $\alpha = \frac{e^2}{h c 4\pi\epsilon_0}$. В то же самое время обычное продольное сопротивление, стартуя при нулевом и малых магнитных полях от обычных величин, начинает осциллировать

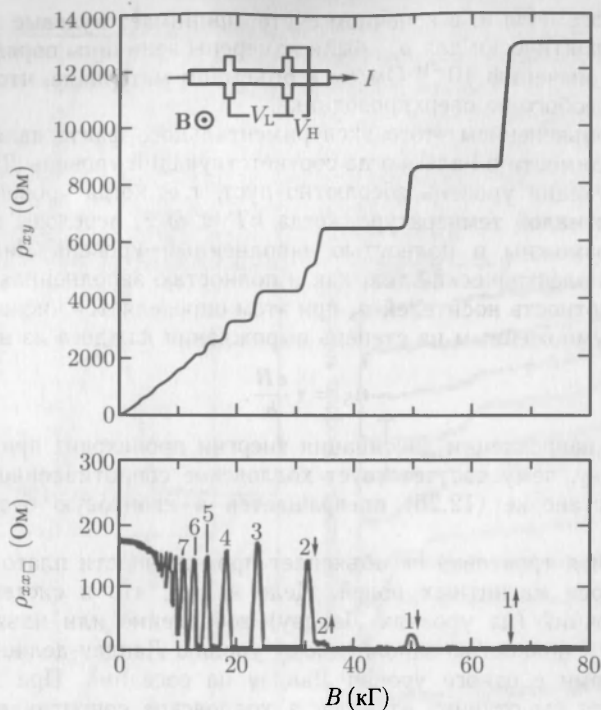


Рис. 12.10. Холловское ρ_{xy} и продольное ρ_{xx} сопротивления модуляционно-легированной GaAs/AlGaAs гетероструктуры ($n = 4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $\mu = 8,6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) при 50 мК как функции магнитного поля ($10 \text{ кГ} = 1 \text{ Т}$). Указаны номера квантовых состояний и спиновая поляризация вовлеченных уравнений Ландау. На врезке условно показана топология холловского мостика VL (VH) — продольное (холловское) падение напряжения. Перепечатано из [841] с разрешения © 2003 AIP

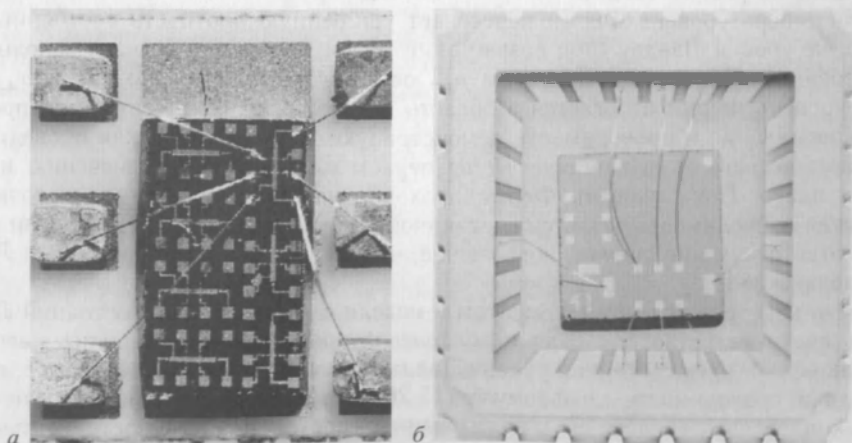


Рис. 12.11. *а* — кремниевая МОП (металл-окисел-полупроводник) структура оригинальных экспериментов К. Клицинга и др. *б* — GaAs/AlGaAs-структура, выращенная молекулярно-лучевой эпитаксией для КХЭ измерений, кристаллодержатель и контактные проводники [842]

с ростом магнитного поля и, в конечном счете, принимает нулевые значения в областях плато ρ_{xy} . Практически для ρ_{xx} были измерены величины порядка 10^{-10} Ом/см, соответствующие значению 10^{-16} Ом/см в объемном материале, что на три порядка меньше, чем для любого не сверхпроводника.

Простейшим объяснением этого экспериментального факта является обращение продольной проводимости в ноль, когда соответствующий уровень Ландау полностью заполнен, а следующий уровень абсолютно пуст, т. е. когда уровень Ферми лежит между ними. При малой температуре, когда $kT \ll \omega_c \tau$, переходы между уровнями практически невозможны и полностью заполненный уровень Ландау так же не может пропускать электрический ток, как и полностью заполненная валентная зона. Поверхностная плотность носителей n_s при этом определяется числом i заполненных уровней Ландау, умноженным на степень вырождения каждого из них (12.20), т. е.

$$n_s = i \frac{eB}{h}. \quad (12.26)$$

В поперечном направлении диссипация энергии происходит при любом заполнении уровня Ландау, чему соответствует холловское сопротивление $\rho_{xy} = B/(n_s e)$, которое при подстановке (12.26) превращается в квантовую бездиссипационную величину (12.25).

Эта примитивная трактовка не объясняет протяженности плато поперечного сопротивления на оси магнитных полей. Дело в том, что в системе с δ -образной плотностью состояний (на уровнях Ландау) добавление или изъятие всего лишь одного электрона к полностью заполненному уровню Ландау должно было перебросить уровень Ферми с одного уровня Ландау на соседний. При этом продольная проводимость была бы отлична от нуля, а холловское сопротивление не было бы равно целочисленной части квантового значения $\rho_0 = h/e^2$.

В борьбе с этой несуразностью δ -образную плотность состояний заменили на уширенную (гауссову), предположив, кроме того, что состояния в ее «хвостах» локализованы на каких-либо пространственных неоднородностях, и, следовательно, не проводят электрический ток. Проводящие же делокализованные состояния сосредоточены в центре гауссова пика. Соответствующие «края подвижности» схематически изображены на рис. 12.12, а-в.

Когда теперь уровень Ферми пересекает уширенную плотность состояний уширенного же уровня Ландау (при возрастании магнитного поля) сначала заполняются локализованные состояния. При этом ρ_{xx} остается на нуле, равно как и σ_{xx} . Как только уровень Ферми вторгается в область делокализованных состояний, продольные сопротивление и проводимость демонстрируют пик, а холловская проводимость совершает прыжок от значения e^2/h на первом плато к своему значению на следующем плато. Пока уровень Ферми проходит над непроводящими состояниями, холловская проводимость остается постоянной. Для образца с рис. 12.10 были проведены соответствующие оценки, показавшие, что 95 % всех состояний уровня Ландау локализованы [841].

Однако настораживающим моментом в модели с локализацией состояний Ландау было то обстоятельство, что скачки холловской проводимости равнялись квантовой e^2/h , как если бы все состояния уровня Ландау были бы делокализованы, т. е. давали бы вклад в проводимость по формуле (12.26). Согласно расчетам в работе [848], потери холловского тока из-за локализованных состояний в точности компенсируются избыточным током за счет делокализованных. Поведение электронов в режиме квантового эффекта Холла (квантовой холловской жидкости) может рассматриваться подобно несжимаемой жидкости, где препятствие потоку приводит к увеличению скорости. Тем не менее одночастичное рассмотрение представляется недостаточно

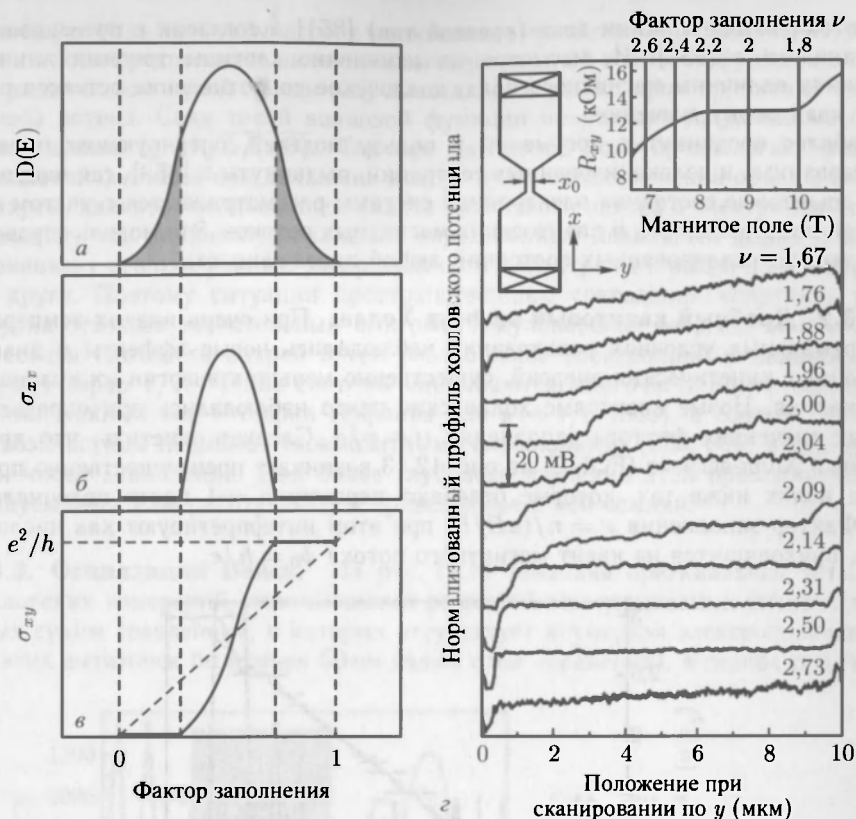


Рис. 12.12. a — плотность состояний $D(E)$, b — продольная проводимость σ_{xx} , c — холловская проводимость σ_{xy} уровня Ландау как функция коэффициента заполнения $\mu = n/d$, где n — электронная плотность, а d — вырождение уровня Ландау. В (a) коэффициент заполнения определяется положением уровня Ферми на энергетической шкале. Серые области в (a) отвечают локализованным состояниям. Наклонная штриховая линия в (c) имеет наклон ne/B [850]. d — нормализованный профиль холловского потенциала для различных величин магнитного поля вблизи коэффициента заполнения $\nu = 2$. Общее падение потенциала соответствует 20 мВ. Врезки показывают геометрию образца и результаты измерения транспортных параметров. Здесь 2DEG в модуляционно-легированной гетероструктуре GaAs/Al_{0,33}Ga_{0,67}As с $n_s = 4,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $\mu = 5 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $T = 1,4 \text{ К}$. С упрощениями из [851]

полной моделью для рассмотрения и понимания целочисленного квантового эффекта Холла (IQHE).

Альтернативная теоретическая модель объяснения QHE, поддержанная теперь достаточно большим числом экспериментальных доказательств, это модель краевых состояний, использующая квантовые свойства одномерных проводящих каналов на периферии образцов [849]. Благодаря обеднению на границах образца образуются своеобразные несжимаемые полосы с переменной концентрацией 2D-газа, для которых $\partial\mu/\partial n_s \rightarrow \infty$. Пока фактор (коэффициент) заполнения уровня Ландау далек от целочисленного значения, холловское напряжение линейно растет поперек проводящего канала, а линейная плотность тока в нем однородна по его ширине (рис. 12.12, d). В режиме плато холловский поперечный потенциал в центре канала становится плоским, а его падение происходит только в обеих краевых областях, где

сосредоточиваются и линии тока (краевой ток) [851] в согласии с предсказаниями, высказанными в [852]. И, несмотря на изменение картины токовых линий при изменениях величины магнитного поля, холловское сопротивление остается равным своему квантовому значению.

Наиболее продвинутые аргументы в пользу моделей, оперирующих понятиями локализованных и делокализованных состояний, выдвинуты в [853], где макроскопические квантовые состояния электронной системы рассматриваются с учетом калибровочной инвариантности и квантования магнитных потоков. Эта модель справедлива для малых делокализованных состояний любой протяженности.

12.3.2. Дробный квантовый эффект Холла. При очень низких температурах и экстремальных условиях квантования наблюдались новые эффекты в диапазоне электронных кинетических энергий, существенно меньших энергии их кулоновского отталкивания. Новые квантовые холловские плато наблюдались при определенных дробных значениях фактора заполнения $\nu = p/q$. Следует отметить, что дробный квантовый Холл-эффект (FQHE) на рис. 12.13 возникает преимущественно при магнитных полях ниже тех, которые отвечают первому $n = 1$ плато целочисленного QHE. Фактор заполнения $\nu = n/(eB/h)$ при этом интерпретируют как число электронов, приходящихся на квант магнитного потока $\phi_0 = h/e$.

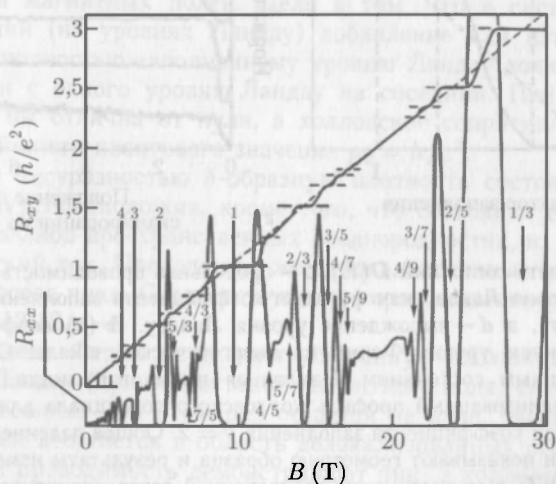


Рис. 12.13. Холловское сопротивление R_{xy} и магнетосопротивление R_{xx} двумерной электронной системы (GaAs/AlGaAs гетероструктура с $n = 2,33 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) при температуре 85 мК в зависимости от магнитного поля B . Числовые значения коэффициента заполнения ν указывают степень последовательного заполнения уровней Ландау электронами. Наблюдаемые плато обусловлены целочисленным квантовым эффектом Холла ($\nu = i$) (IQHE) и дробным ($\nu = p/q$) квантовым эффектом Холла (FQHE). Перепечатано с упрощениями из [854] с разрешения (с) 1990 AAAS

Явление дробного QHE не может быть объяснено в рамках одноэлектронной модели. Холловские плато с дробными числами заполнения происходят, когда уровень Ферми лежит внутри сильно вырожденного Ландау (или спинового) уровня, что указывает на существование специфических энергетических щелей, обусловленных многочастичным взаимодействием электронов, и отражает корреляционное движение 2D-электронов в магнитном поле.

Решающую роль при этом играет квантование магнитного потока. Присутствие магнитного поля предполагает наличие многоэлектронной волновой функции с достаточным количеством нулей на единицу площади, сквозь которые проникают кванты магнитного потока. Спад такой волновой функции происходит на длине масштаба магнитной длины $l_0 = \sqrt{\hbar/(eB)}$. Так как магнитное поле предполагает фазовый сдвиг волновой функции при движении вокруг нуля, специфический объект, называемый вихрем, является воплощением кванта магнитного потока в электронной системе. Поскольку эти вихри обуславливают определенный локальный дефицит заряда (по сравнению с его однородным распределением), электроны и вихри притягиваются друг к другу. Поэтому ситуации пространственного совпадения координат вихря и электрона отвечает значительный выигрыш в кулоновской энергии. При $\nu = 1/3$ поверхностная плотность вихрей в три раза больше электронной и каждому вихрю отвечает заряд $1/3e$. Такие системы описываются многочастичными волновыми функциями, такими как в теории Лафлина для $\nu = 1/q$ [853], а соответствующие новые квазичастицы называют «композитными фермионами» [855, 856] и для других дробных чисел заполнения. Для более глубокого изучения этой проблематики мы рекомендуем читателю работу [857] и приведенные в ней ссылки.

12.3.3. Осцилляции Вейса. На рис. 12.14 показана оригинальная топология для холловских измерений, отличающаяся решеткой так называемых антиточек, полученных сухим травлением, в которых отсутствует двумерная электропроводность. Размер этих антиточек был равен 50 нм (плюс слой обеднения), а период решетки —

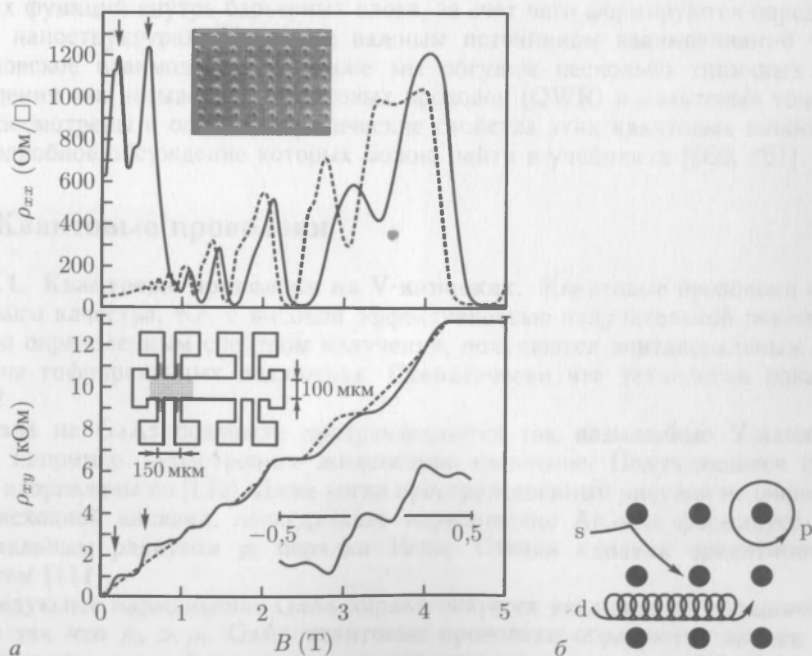


Рис. 12.14. Осцилляции Вейса: магнетосопротивление (а) и холловское сопротивление (б) в решетке антиточек (врезка в (а) — сплошные линии, и в отсутствии антиточек — штриховые линии). б — схема отличия электрических орбит: «р» — пинингованные (связанные с отдельной антиточкой), «d» — дрейфовые и «s» — дрейф с рассеянием [858], с разрешения © 1991 APS

300 нм. Эти ограничения циклотронных движений привели к определенной модификации измеренных транспортных характеристик.

До вытравливания матрицы антиточек 2DEG при 4 К характеризовался подвижностью $10^6 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и длиной свободного пробега электронов 5–10 мкм. При малых магнитных полях имеются сильные отличия зависимости холловского сопротивления от прямолинейной к форме, отвечающей квантовому эффекту Холла. Аналогично и ρ_{xx} демонстрирует сильную модуляцию.

Эти эффекты связаны с эффектами соразмерности решетки антиточек и размером траектории циклотронного резонанса. Когда циклотронная орбита равна периоду решетки, электроны могут совершать круговые движения — каждый вокруг своей антиточки (связанные орбиты, рис. 12.14, б), что приводит к уменьшению проводимости. При высоких полях появляются так называемые дрейфовые орбиты, размер которых меньше постоянной решетки. При малых полях, когда циклотронный радиус много больше размера решетки, рассматриваемые антиточки играют роль рассеивающих центров для электронов. Наблюдаемые резонансы холловского сопротивления отвечали холловским орбитам, включавшим 1, 2, 4, 9 или 21 антиточки.

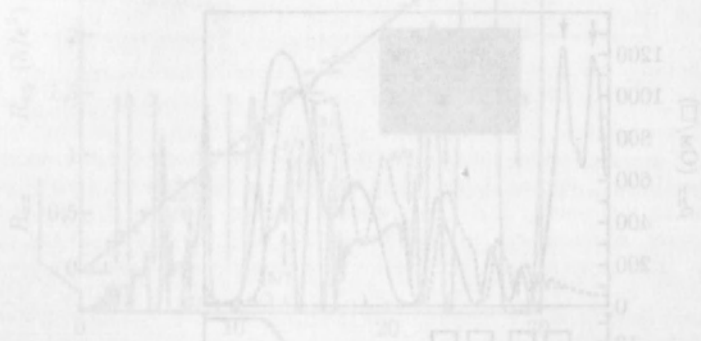


Рис. 12.13 Холловское сопротивление R_H и продольное сопротивление R_{xx} гетероструктуры (GaAs/AlGaAs) в зависимости от магнитного поля B . Вставка — производная dR_H/dB по магнитному полю. Температуры: 4 К (верхняя кривая), 10 К (нижняя кривая). Вставка: 10 К (верхняя кривая), 4 К (нижняя кривая).

Физические принципы, как я их понимаю,
не запрещают возможность формирования
реальных физических структур
из отдельных атомов.

Р.П. Фейнман, 1959 [859]

13.1. Введение

Когда уменьшающиеся характерные размеры функциональных элементов достигают диапазона длин волн де Бройля, квантовомеханические эффекты становятся доминирующим механизмом формирования соответствующих электронных или оптических свойств. Наиболее ярко это показывают изменения формы плотности состояний с уменьшением размеров объекта (рис. 13.1). Квантование электронных состояний следует из решения уравнения Шредингера с соответствующей формой потенциала и граничных условий.

Особенно простыми эти решения оказываются в случае границ с бесконечным потенциалом. При конечных потенциалах имеет место частичное проникновение волновых функций внутрь барьерных слоев, за счет чего формируются определенные связи в наноструктурах. Не менее важным источником взаимовлияний является и кулоновское взаимодействие. Ниже мы обсудим несколько типичных методов изготовления так называемых квантовых проволок (QWR) и квантовых точек (QD). Будут рассмотрены и основные физические свойства этих квантовых нанобъектов, более подробное обсуждение которых можно найти в учебниках [860, 861].

13.2. Квантовые проволоки •

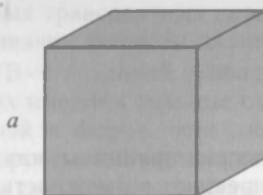
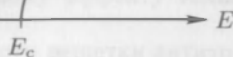
13.2.1. Квантовые проволоки на V-канавках. Квантовые проволоки высокого оптического качества, т. е. с высокой эффективностью излучательной рекомбинации и хорошо определенным спектром излучения, получают эпитаксиальным наращиванием на гофрированных подложках. Схематически эта технология показана на рис. 13.2.

Сначала на GaAs подложке протравливаются так называемые V-канавки, используя, например, анизотропное жидкостное травление. Получающиеся при этом канавки направлены по [110]. Даже когда пространственный рисунок не очень острый на дне исходной канавки, последующее наращивание AlGaAs формирует канавку с минимальным радиусом ρ_1 порядка 10 нм. Стенки канавки ориентированы по плоскостям {111}.

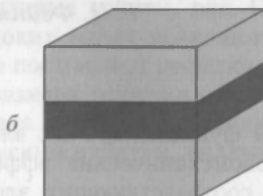
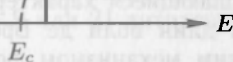
Последующее наращивание GaAs характеризуется увеличенной толщиной на дне канавки, так что $\rho_0 > \rho_1$. GaAs квантовые проволоки образуются на дне канавок в напоминающих лунный серп секторах, как это показано на рис. 13.3. Сравнительно тонкие слои GaAs формируются на боковых гранях канавки (пристеночные квантовые ямы) и на верхних гребнях (изломах).

Последовательное повторение описанной технологической процедуры позволяет создать «вертикальную плоскость», пронизанную квантовыми проволоками

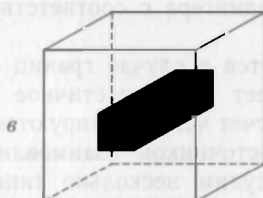
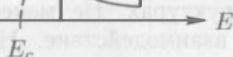
Объемный материал

 $D(E)$ 

Квантовая пленка

 $D(E)$ 

Квантовая проволока

 $D(E)$ 

Квантовая точка

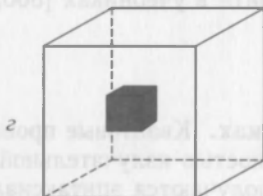
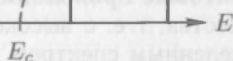
 $D(E)$ 

Рис. 13.1. Условная геометрия и плотность состояний электронных 3D-, 2D-, 1D- и 0D-систем

одинакового размера и формы поперечного сечения, как показано на рис. 13.4. В этом смысле, самосогласованные уменьшения радиуса кривизны и его идентичное восстановление после нанесения AlGaAs слоев приводят к созданию самоупорядоченных матриц квантовых проволок, структурные параметры которых определяются исключительно техническими параметрами соответствующего процесса роста. Боковые размеры при этом могут достигать 240 нм.

Непосредственно визуализировать пространственную модуляцию ширины запрещенной зоны в поперечнике структуры позволили сканирующие измерения катодолуминесценции (CL) на сколе, перпендикулярном направлению проволок (рис. 13.5). На первом рис. 13.5,а изображение во вторичных электронах получено на образце, сечение которого по методике просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) приведено на рис. 13.3. Верхнюю грань можно видеть на верхней и нижней частях

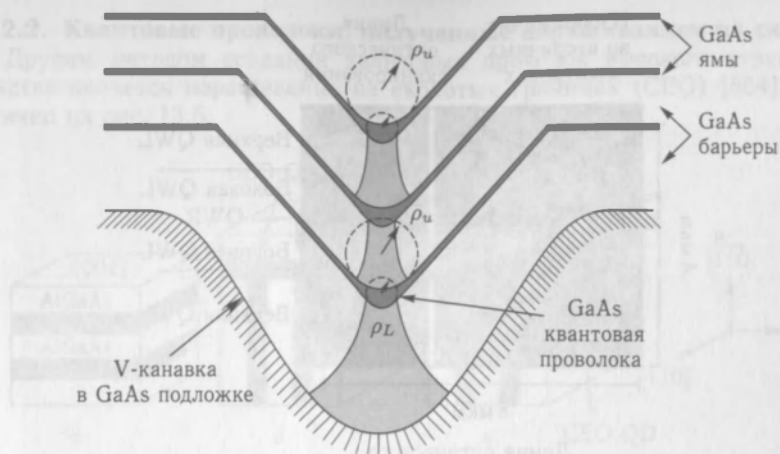


Рис. 13.2. Схема поперечного сечения GaAl/AlGaAs гетероструктуры, выращенной на подложке с «канавкой», иллюстрирующая концепцию изготовления системы самоупорядоченных квантовых проволок [862]

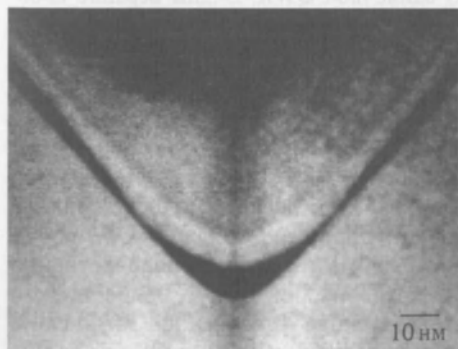


Рис. 13.3. Полученное просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ) поперечное сечение серповидной GaAl/AlGaAs квантовой проволоки [863]

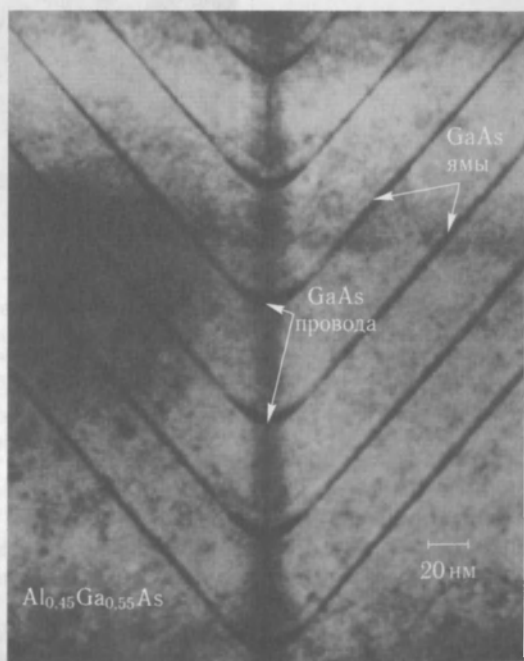


Рис. 13.4. Полученное ТЕМ поперечное сечение системы идентичных вертикальных пакетированных серповидных GaAl/AlGaAs квантовых проволок QWRs [862]

рисунка 13.5, а, в то время как в центре расположены боковые стенки с QWR. На рис. 13.15, б показаны CL-спектры вдоль линии сканирования, перпендикулярной проволоке (показаны белой линией на рис. 13.15, а). Здесь по оси x указана длина

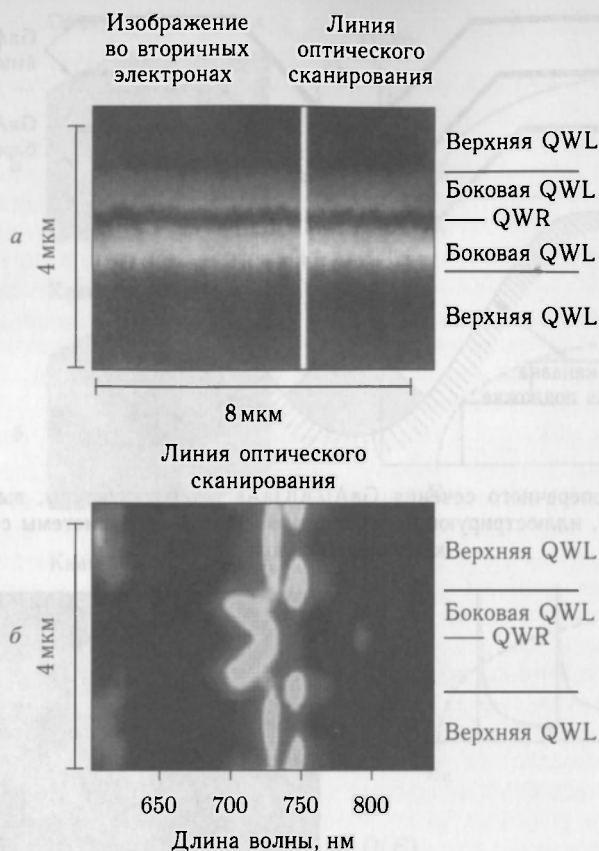


Рис. 13.5. *a* — вид сверху (во вторичных электронах) одиночной QWR. Видны верхние плоские и боковые, скошенные квантовые ямы, между которыми находится собственно QWR. Белой линией показана полоса сканирования при регистрации спектров катодолюминесценции (CL); *б* — при $T=5\text{K}$. Интенсивность CL приведена в логарифмической шкале «серости», перекрывающей весь диапазон ее изменений как функции длины волны и положения линии сканирования [863]

волны эмиттируемых фотонов, в то время как по оси y указано положение зондов вдоль линии сканирования. Интенсивность CL показана в логарифмической шкале яркости рисунка, покрывающего весь динамический диапазон. Верхняя QW почти везде показывает одну и ту же энергию щели ($\lambda = 725\text{ нм}$), и только непосредственно близ края с боковыми квантовыми ямами появляется второй пик с более низкой энергией ($\lambda = 745\text{ нм}$), указывающий на соответствующее утолщение GaAs слоя. Боковые квантовые ямы показывают рекомбинационное излучение с длиной волны 700 нм на краю с верхней QW, которая монотонно увеличивается до 730 нм по мере приближения к центру V-канавки. Это непосредственно иллюстрирует расширение боковых квантовых ям от $2,1\text{ нм}$ у краев с верхней до 3 нм в центре. Собственная люминесценция самой квантовой проволоки видна с длиной волны примерно в 800 нм .

Распределение избыточных носителей в структуре определяется быстрым захватом электронов из барьерных слоев в плоские боковые квантовые ямы и их проникновением в QWR за счет диффузии, а также встроенного поля, обусловленного упомянутым сужением QW.

13.2.2. Квантовые проволоки, полученные наращиванием на сколотых границах. Другим методом создания квантовых проволок высокого структурного совершенства является наращивание на сколотых границах (CEO) [864], показанное схематично на рис. 13.6.

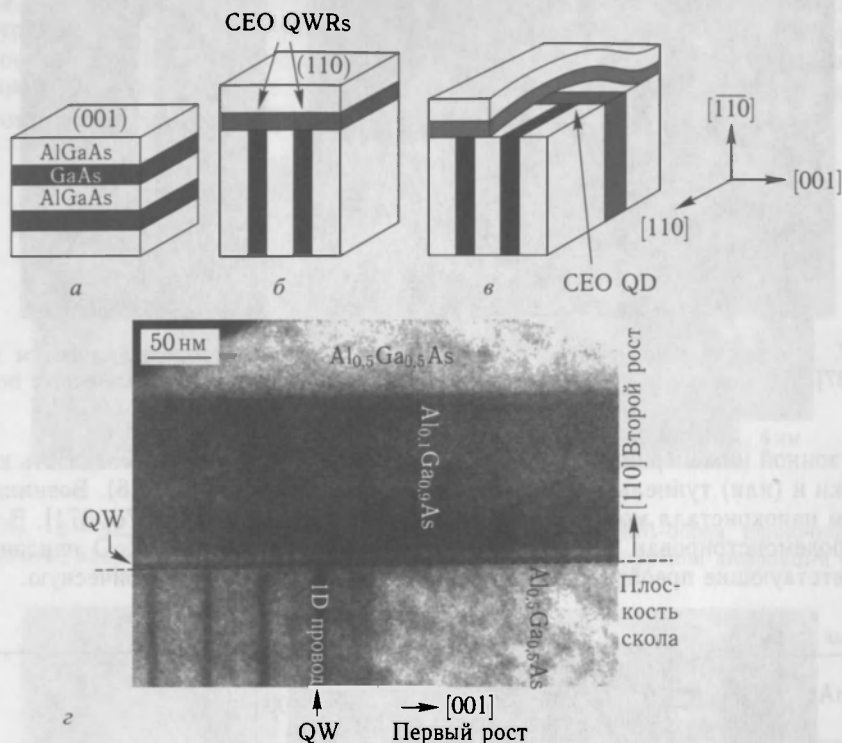


Рис. 13.6. Принцип формирования квантовых проволок и квантовых точек наращиванием сколотых границ CEO. *а* — исходная слоистая структура с квантовыми ямами (сверхрешетка); *б* — наращенный слой на сколотой грани и квантовые проволоки на его пересечениях со слоями сверхрешетки; *в* — второй скол и его наращивание, формирующее квантовую точку на пересечении трех плоскостей [865]. *г* — TEM-сечение CEO GaAl/AlGaAs квантовых проволок. Указано положение двух квантовых ям и QWR на их пересечении. Первая эпитаксия расположена слева направо. Вторая стадия эпитаксии выполнена на сколе, обозначенном штриховой линией. Приведено с упрощениями из [866], перепечатано с разрешения © 1997 APC

В этом методе сначала выращивается слоистая структура, представляющая собой одну либо несколько квантовых ям (или даже соответствующую сверхрешетку). Затем скалыванием в вакууме формируется пересекающая квантовые ямы грань {110}, после чего эпитаксия продолжается уже на сколотую поверхность. При этом на стыке новой {110} квантовой ямы и первоначально изготовленных квантовых ям образуются квантовые проволоки (QWRs). Их называют Т-образными проволоками [865, 866] (рис. 13.6)

13.2.3. Нановискеры (усы). Вискеры, главным образом известные как тонкие металлические острия, исследованы достаточно подробно [867]. Полупроводниковые вискеры можно рассматривать как достаточно короткие квантовые проволоки.

Об этом сообщалось в большом числе работ, посвященных исследованиям вискеро́в в различных полупроводниках, таких как Si, GaAs, InP и ZnO [868]. Поле ZnO-усов показано на рис. 13.7. Если в процесс выращивания усов инкорпорированы

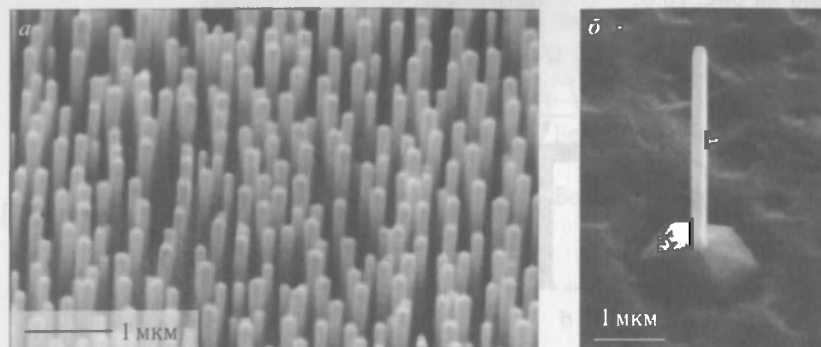


Рис. 13.7. *a* — массив нановискеро́в ZnO на сапфире, изготовленный термическим испарением [837]. *б* — отдельная, свободностоящая ZnO нанопроволока, изготовленная с помощью PLD [874]

методы зонной инженерии (создание гетероструктур) [869], можно создавать квантовые точки и (или) туннельные барьеры вдоль оси вискеро́в (рис. 13.8). Возникающий при этом нанокристалл может также действовать как нанолазер [870, 871]. В работе [872] продемонстрирован пьезоэлектрический эффект в массиве ZnO нановискеро́в и соответствующие преобразования механической энергии в электрическую.

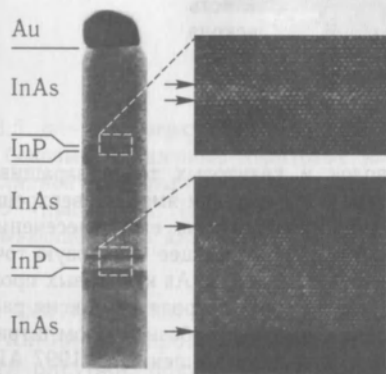


Рис. 13.8. ТЕМ-изображение части InAs вискера диаметром 40 нм, содержащих InP барьеры. Врезки демонстрируют резкость границ. На вершине вискера капелька золота, связанная с механизмом роста пар-жидкость-твердое тело. Ось вискера — [001], [110] — направление наблюдения. Приведено с упрощениями из [869], перепечатано с разрешения © 2002 AIP

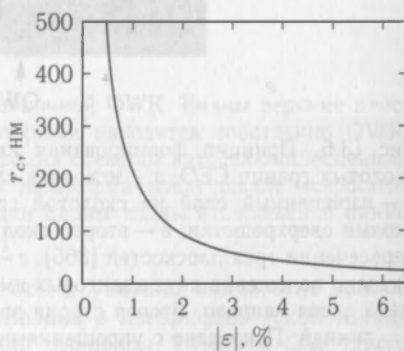


Рис. 13.9. Критический радиус r_c , выше которого бесконечно толстый слой с рассогласованием G растет когерентно на цилиндрическом нанопроводе (релаксация за счет 60° дислокаций, $b = 0,4$ нм, $\nu = 1/3$) [877]

Критическая толщина h_c в гетероструктурных нанопроволоках сильно зависит от 2D-характера соответствующего пространственного окружения (раздел 5.3.7). Используя распределение деформации в рассогласованных плоскостях цилиндрической

проволоки [875], в работах [876, 877] была установлена зависимость критической толщины от радиуса r нановискера. При заданном значении ε существует критический радиус r_c такой, что при $r < r_c$ критическая толщина h_c обращается в бесконечность (рис. 13.9).

13.2.4. Наноленты. Имеются сообщения о различных лентоподобных наноструктурах [868], длина которых значительно превышает поперечные размеры. Поперечное сечение этих нанообъектов имеет форму прямоугольника с высоким аспектным отношением. На рис. 13.10, *а* показаны наноленты ZnO, где направлением нанопроволоки является [21.0].

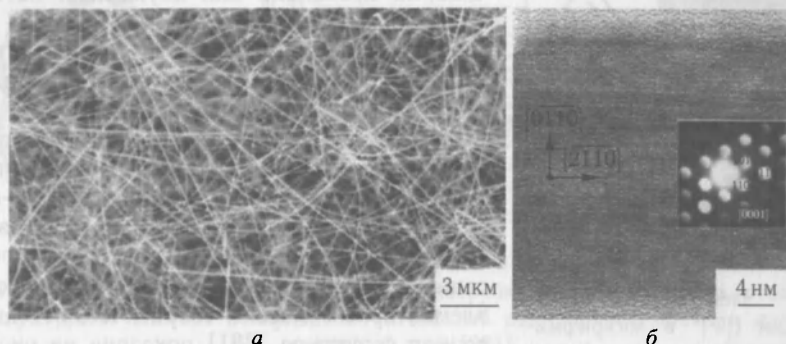


Рис. 13.10. *а* — SEM-образ ансамбля ZnO-нанолент. *б* — HRTEM-образ одиночной ZnO-наноленты, направление «взгляда» [00,1]. На врезке показана картина дифракции [878]

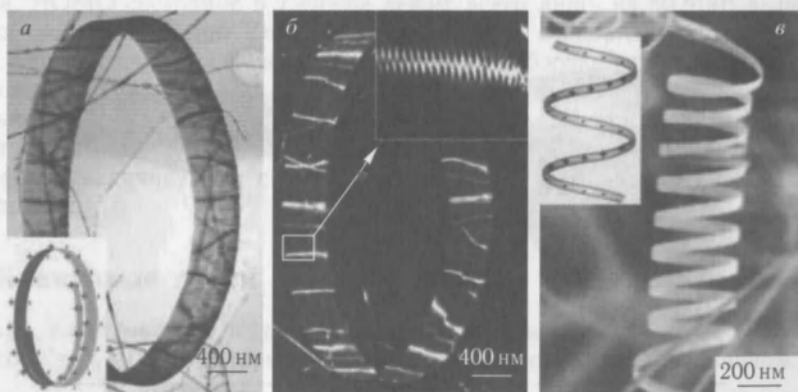


Рис. 13.11. Образы ZnO-наноклец, сформированных в процессе роста нанолент с боковым уращиванием в ярком (*а*) и в темном (*б*) полях ТЕМ. *в* — SEM-образ открытой ZnO-наноспирали. Врезки на (*а*) и (*в*) схематически показывают расположение поверхностных зарядов [879]

Большие поверхности ориентированы как (0.01). Толщина ленты отвечает направлению (01.0). Просвечивающая микроскопия высокого разрешения (рис. 13.10, *б*) показывает, что эти структуры практически свободны от дефектов. Пирозлектрические заряды на ZnO-поверхностях (0001) (см. раздел 14.2) приводят к формированию открытых спиралей рис. 13.11, *в*. Закрытые спирали (рис. 13.11, *а*) образуются, когда на коротком размере вдоль [00.1] компенсируются заряды противоположных знаков (рис. 13.11, *б*).

13.2.5. Квантование в двумерных потенциальных ямах. Ясно, что движение носителей вдоль квантовой проволоки является свободным, в то время как в поперечной плоскости волновые функции должны быть ограниченными в обоих направлениях. При этом простейшим случаем является постоянство двумерного ограничивающего потенциала вдоль оси проволоки.

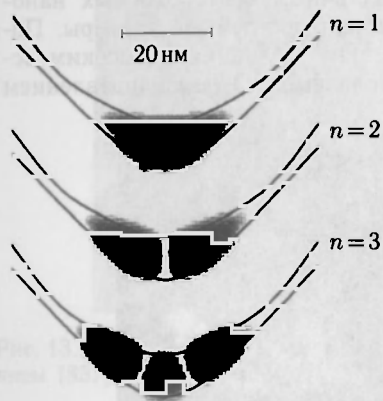


Рис. 13.12. Электронные волновые функции $|\psi|^2$ в логарифмическом масштабе «серости» для трех связанных уровней QWR по рис. 13.3 [863]

В общем случае приходится учитывать изменения потенциала и вдоль проволоки, которые будут влиять на продольное движение носителей. Кроме того, нельзя исключать и возможного скручивания проволоки для двумерных потенциалов без осевой симметрии.

На рис. 13.12 показаны электронные волновые функции для V-канавочной GaAs/AlGaAs квантовой проволоки. Подробнее свойства V-канавочных QWRs обсуждаются в [880]. На рис. 13.13 показаны волновые функции возбужденных электрона и дырки для напряженной Т-образной QWR. На рис. 13.14, а показана атомная структура очень тонкого ZnO нановискера, поперечное сечение которого содержит семь гексагональных элементарных ячеек. Теоретическая одномерная зонная структура [881] показана на рис. 13.14, б вместе с плотностью заряда в нижней зоне проводимости (LUMO) и в верхней валентной зоне (HOMO).

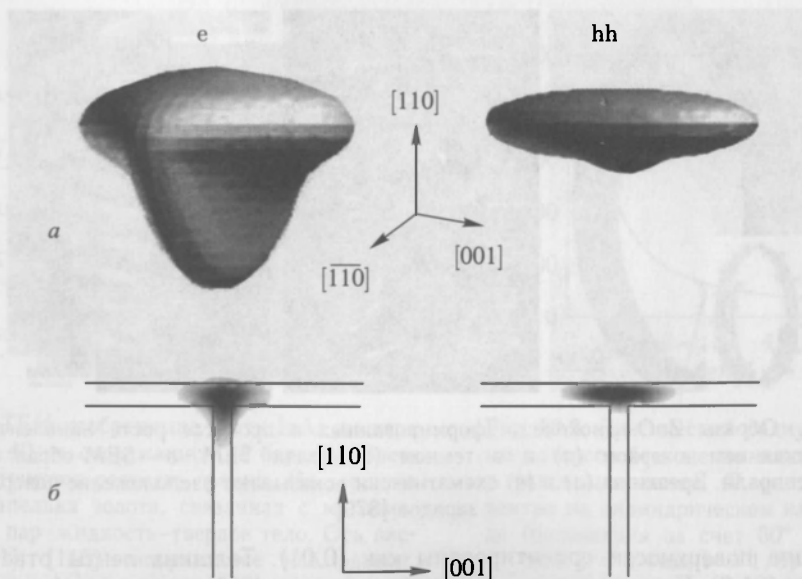


Рис. 13.13. а — трехмерные картины электронной и (тяжелой) дырочной волновых функций экситона в $4 \text{ нм} \times 5 \text{ нм}$ Т-образной $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ QWR. Приведенные пространственные орбитали отвечают 70% вероятности внутри. б — поперечное сечение электронной и дырочной орбиталей в плоскости, перпендикулярной оси проволоки [882], перепечатано с разрешения (с) 1998 APS

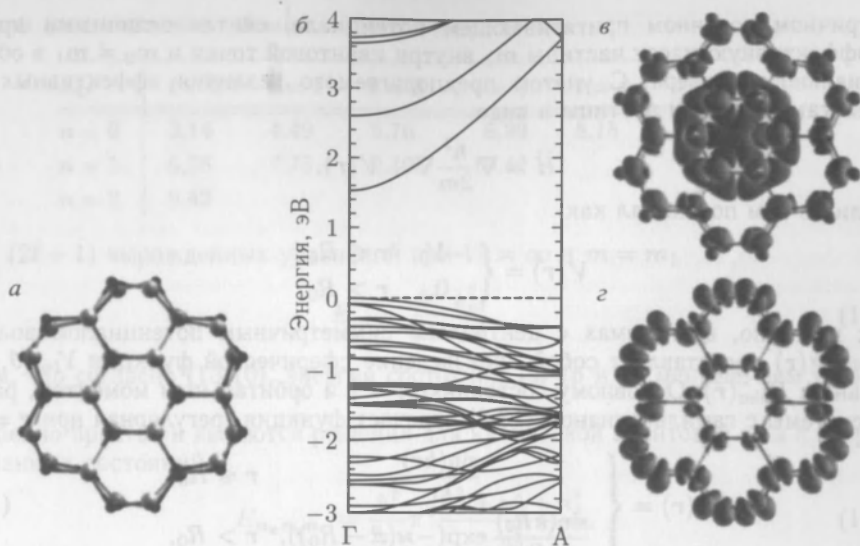


Рис. 13.14. *а* — атомное упорядочение в ZnO-нанотрубке шириной 1 нм. *б* — теоретическая зонная структура и плотность заряда: *в* — в нижней зоне проводимости и *г* — в верхней валентной зоне [881]

Запрещенная зона при этом оказалась довольно малой (в результате использования LDA-метода¹⁾). В [881] сравниваются свойства нанопроводов различного диаметра. НОМО состояние в Γ -точке лежит всего лишь на 80 мэВ выше потолка валентной зоны объемного ZnO, и его положение слабо изменяется с диаметром провода. Оно состоит в основном из 2р-подобных оборванных связей и поверхностного кислорода (рис. 13.14, *г*). LUMO состояния (рис. 13.14, *в*) делокализованы во всем объеме нанопроволоки, что указывает на их объемную природу. Делокализация также ответственна за большую дисперсию LUMO от Γ до А точки. LUMO энергии существенно увеличиваются с уменьшением диаметра провода за счет радиальной локализации.

13.3. Квантовые точки

13.3.1. Квантование в трехмерных потенциальных ямах. Решению для d -мерного ($d = 1, 2$ или 3) гармонического осциллятора с гамильтонианом

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{i=1}^d \frac{1}{2} m \omega_{0i}^2 x_i^2 \quad (13.1)$$

отвечают энергии собственных функций

$$E_n = \left(n + \frac{d}{2}\right) \hbar \omega_0, \quad (13.2)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$

Детали соответствующего рассмотрения легко найти в учебниках по квантовой механике. Здесь мы более подробно обсудим задачу о частице в центрально

¹⁾ LDA в [881] дает $E_g = 0,63$ эВ для объемного ZnO, в то время как экспериментальное значение E_g для объемного ZnO — 3,4 эВ.

симметричном конечном притягивающем потенциале, считая отличными друг от друга эффективную массу частицы m_1 внутри квантовой точки и $m_2 \neq m_1$ в области потенциального барьера. С учетом предполагаемого различия эффективных масс запишем гамильтониан частицы в виде

$$\hat{H} = \nabla \frac{\hbar^2}{2m} \nabla + V(r), \quad (13.3)$$

определив в нем потенциал как

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r \leq R_0 \\ 0, & r > R_0. \end{cases} \quad (13.4)$$

Как известно, в системах с центрально симметричным потенциалом волновая функция $\Psi(r)$ представляет собой произведение сферической функции $Y_{lm}(\theta, \phi)$ на радиальную $R_{nlm}(r)$. Основному состоянию $n = 1$ и орбитальным моментом, равным нулю, системы с гамильтонианом (13.3) отвечает функция (регулярная при $r = 0$)

$$R(r) = \begin{cases} \frac{\sin(kr)}{kr}, & r \leq R_0, \\ \frac{\sin(kR_0)}{kR_0} \exp(-\kappa(r - R_0)), & r > R_0, \end{cases} \quad (13.5a)$$

$$k^2 = \frac{2m_1(V_0 + E)}{\hbar^2}, \quad (13.5b)$$

$$\kappa^2 = -\frac{2m_2 E}{\hbar^2}. \quad (13.5b)$$

Граничные условия, требующие непрерывности функции $R(r)$ и ее производной $\frac{1}{m} \frac{\partial R(r)}{\partial r}$ при $r = R_0$, дают трансцендентное уравнение

$$kR_0 \cot(kR_0) = 1 - \frac{m_1}{m_2} (1 + \kappa R_0). \quad (13.6)$$

Эта формула определяет энергию основного состояния частицы в сферической квантовой яме. Из (13.6), в частности, следует, что для захвата в яму, по крайней мере одного квантового уровня частицы, амплитуда потенциала должна быть достаточно большой:

$$V_{0,\min} < \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m^* R_0^2} \quad (13.7)$$

при $m_1 = m_2 = m^*$. При значениях полного углового момента l , отличных от нуля, угловой частью волновой функции являются сферический Бессель j_l внутри точки и сферический Хенкель h_l снаружи (в барьере). Для первого возбужденного уровня в яме трансцендентное условие (13.6), определяющее энергию состояния, принимает вид

$$kR_0 \cot(kR_0) = 1 + \frac{k^2 R_0^2}{\frac{m_1}{m_2} \frac{2 + 2\kappa R_0 + \kappa^2 R_0^2}{1 + \kappa R_0}}. \quad (13.8)$$

В случае бесконечного барьера $V_0 \rightarrow \infty$ волновая функция при $r > R_0$ становится равной нулю, а в самой яме

$$R_{nml}(r) = \sqrt{\frac{2}{R_0}} \frac{j_l(k_{nl}r)}{j_{l+1}(k_{nl}R_0)}, \quad (13.9)$$

где k_{nl} — n -й нуль функции Бесселя j_l (например, $k_{n0} = n\pi$). С достаточной точностью (до двух знаков после запятой) величину этих коэффициентов для нижних

уравнений дает числовая таблица

k_{nl}	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$	$l = 5$
$n = 0$	3,14	4,49	5,76	6,99	8,18	9,36
$n = 1$	6,28	7,73	9,10	10,42		
$n = 2$	9,42					

Для $(2l + 1)$ вырожденных уравнений при $V_0 = \infty$ и $m = m_1$

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m R^2}. \quad (13.10)$$

Заметим, что согласно (13.10), энергия состояний 1s, 1p и 1d меньше, чем у состояния 2s.

Особенно простыми являются решения для кубической квантовой ямы с энергией квантованных состояний

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{2m a_0^2}, \quad (13.11)$$

где $n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$. Отметим также, что разница энергий первого возбужденного и основного состояний: в сферической яме $E_1 - E_0 \approx E_0$, в кубической яме

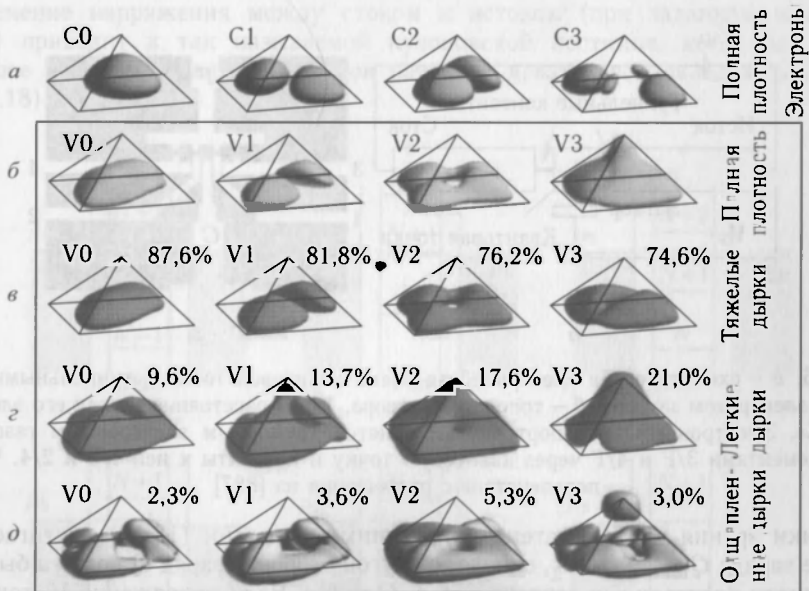


Рис. 13.15. Изовероятностные поверхности (25% от максимального значения) полной плотности вероятностей (а, б) и проекции на валентную зону (в–д) волновых функций связанных электронов (а) и дырок (б–д) в модели пирамидальных квантовых точек InAs/GaAs базовой длины $b = 11,3$ нм. Значения процентов являются интегральными проекциями на объемные функции легких, тяжелых и отщепленных дырок соответственно, а изоповерхности показывают соответствующие пространственные формы проекций. Для каждого из состояний валентной зоны отличие от 100% равно интегралу по проекции (не показанной) блоховской функции s-типа (зона проводимости). Перепечатано с разрешения из [886]

и двумерном гармоническом осцилляторе в точности равна E_0 , а для трехмерного осциллятора $E_1 - E_0 = 2E_0/3$.

Для расчета свободных энергий в квантовых точках реалистичных составов и конфигураций необходимо трехмерное моделирование напряжений, пьезоэлектрических полей и квантовомеханической локализации [883, 884]. На рис. 13.15 показаны четыре нижние электронные и дырочные волновые функции (поверхностями постоянной объемной плотности вероятности), рассчитанные с учетом распределения механических напряжений (рис. 5.22) и пьезоэлектрических полей (рис. 14.16) для пирамидальных квантовых точек InAs/GaAs. Приведенные изображения показывают, что наинижешие дырочные состояния демонстрируют в основном тяжелодырочный характер и содержат определенные следы участия остальных дырочных зон. Волновые функции в таких квантовых точках можно визуализировать, используя сканирующую туннельную микроскопию [885].

13.3.2. Электрические и транспортные свойства. Классическая электростатическая энергия квантовой точки с электрической емкостью C и емкостной связью с затвором (рис. 13.16) под напряжением смещения V_g есть

$$E = \frac{Q^2}{2C} - Q\alpha V_g, \quad (13.12)$$

где α — безразмерный коэффициент, связывающий потенциал квантовой точки с напряжением затвора V_g , а Q — электрический заряд островка.

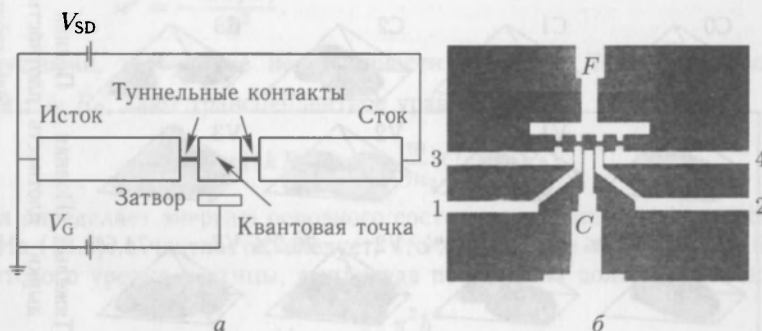


Рис. 13.16. *а* — схематическая электрическая схема квантовой точки с туннельными контактами под электродом затвора. *б* — топология затвора, 1 мкм расстояние между его элементами «F» и «С». Электронный транспорт осуществляется двумерным электронным газом 2DEG между элементами 3/F и 4/F через квантовую точку и контакты к ней 1/3 и 2/4. Часть (б) перепечатана с разрешения из [887]

С точки зрения чистой математики, минимум энергии (13.12) достигается при величине заряда $Q_{\min} = \alpha C V_g$, однако, с другой стороны, заряд Q должен быть равен целому числу электронных зарядов e , т. е. $Q = Ne$. Если напряжение V_g таково, что $Q_{\min}/e = N_{\min}$ — целое число, то этот заряд не может флуктуировать при достаточно низкой температуре, т. е. когда

$$kT \ll \frac{e^2}{2C}. \quad (13.13)$$

Туннелирование «в» или «из» квантовой точки подавлено так называемым кулоновским барьером $e^2/2C$, и проводимость очень мала. Аналогично мала и дифференциальная емкость. Этот эффект называется кулоновской блокадой. Заметные пики туннельного тока (рис. 13.17, б), проводимости (рис. 13.17, а) и дифференциальной

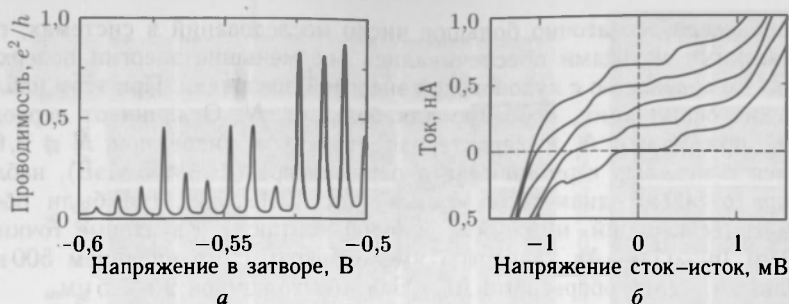


Рис. 13.17. *а* — проводимость (кулоновские осцилляции) и *б* — вольт-амперные кривые при различных напряжениях затвора (кулоновские лестницы, сдвинуты вертикально для удобства рассмотрения) туннельного перехода с квантовой точкой, как в рис. 13.16 [887]

емкости возникают при таком напряжении затвора, когда энергия состояний с N и $N + 1$ электронами вырождена, т. е. когда $N_{\min} = N + 1/2$. При этом ожидаемое расстояние между уровнями

$$e\alpha\Delta V_g = \frac{e^2}{C} + \Delta\epsilon_N, \quad (13.14)$$

где $\Delta\epsilon_N$ означает изменение поверхностной (кинетической) квантовой энергии при добавлении электрона. В дальнейшем мы будем называть e^2/C энергией дозарядки.

Изменение напряжения между стоком и истоком (при заданном напряжении затвора) приводит к так называемой кулоновской лестнице, когда все большее и большее число проводящих каналов начинает давать свой вклад в ток прибора (рис. 13.18).

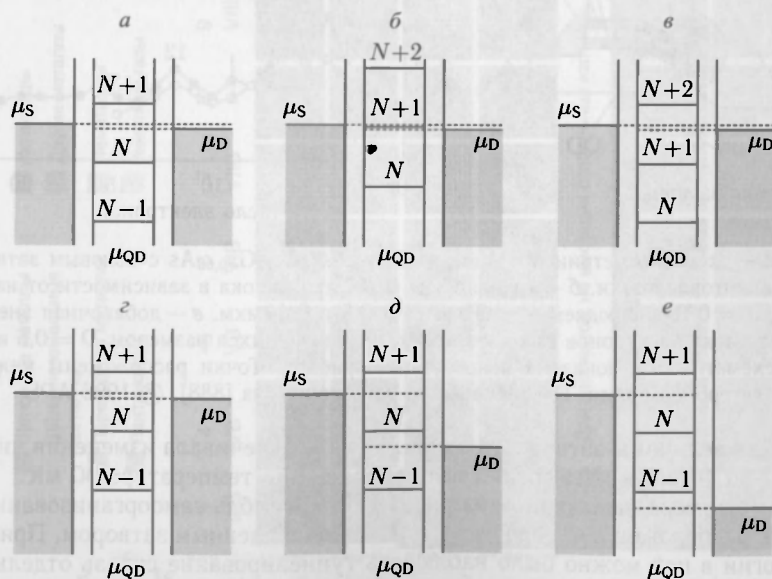


Рис. 13.18. Химические потенциалы стока-истока и квантовой точки между ними. *а, б, и в* показывают последовательные изменения напряжения затвора и иллюстрируют природу кулоновских осцилляций (сравните рис. 13.17, *а*). *г, д и е*) демонстрируют изменения напряжения исток-сток и иллюстрируют природу кулоновских лестниц (сравните рис. 13.17, *б*)

Было проведено достаточно большое число исследований в системах, где чисто литографическими методами обеспечивались все меньшие энергии поверхностного квантования по сравнению с кулоновской энергией дозарядки. При этом наблюдались периодические осцилляции, особенно для больших N . Отличия от периодичности осцилляций при малых N и характерная структура пиков при $N = 2, 6, 12$, согласующаяся с моделью гармонического осциллятора ($\hbar\omega_0 \approx 3$ МэВ), наблюдались для прибора с 500 нм диаметром «мезы» (рис. 13.19, б, в), где были обеспечены соответствующие верхний, нижний и боковой контакты. Квантовые точки находились в 12 нм $\text{In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$ квантовой яме с боковым ограничением 500 нм мезой и вертикальным — гетеробарьерами $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,68}\text{As}$ толщиной 9 и 7,5 нм.

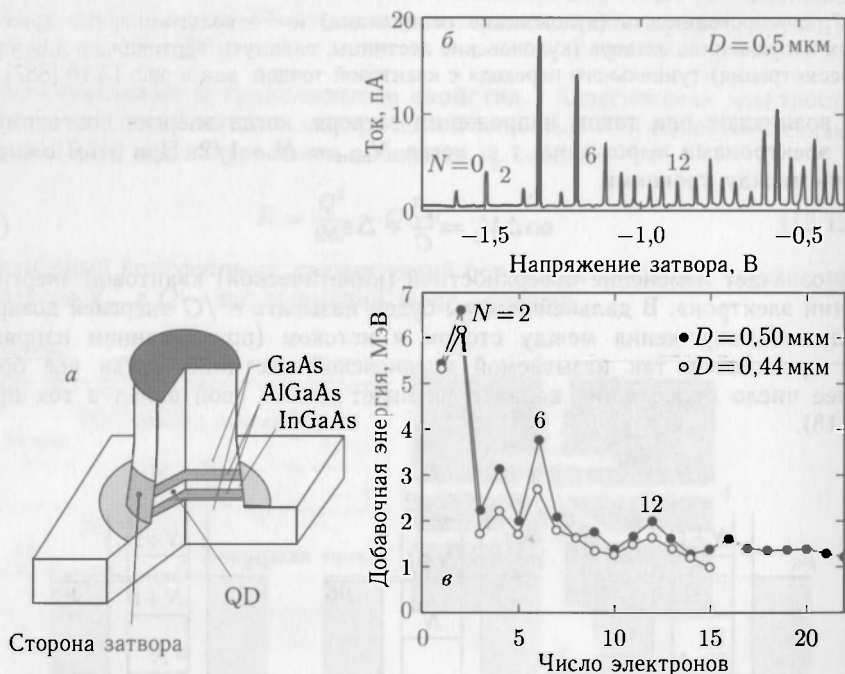


Рис. 13.19. а — схема геометрии образца $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,95}\text{As}/\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,68}\text{As}$ с боковым затвором дискообразной квантовой точки. б — кулоновские осцилляции тока в зависимости от напряжения затвора при $B = 0$ Т, наблюдаемые в QD с $D = 0,5$ и $0,44$ мкм. в — добавочная энергия в зависимости от числа электронов для двух точек, различающихся размером $D = 0,5$ и $0,44$ мкм. На врезке схематически показана конструкция прибора. Точки расположены между двумя гетеробарьерами. Перепечатано с разрешения из [888], © 1996 APS

Настройка величины затворного напряжения обеспечивала изменения числа электронов от 0 до 40 штук. Измерения выполнялись при температуре 50 мК.

В другом примере, показанном на рис. 13.20, ансамбль самоорганизованных квантовых точек расположен в канале структуры с расщепленным затвором. При подходящей топологии в ней можно было наблюдать туннелирование сквозь отдельную QD.

В квантовых точках достаточно малого размера расстояние между одночастичными уровнями может оказаться больше или порядка энергии кулоновской дозарядки. Используя классическую формулу для емкости металлической сферы

$$C_0 = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_0, \quad (13.15)$$

Щелочные металлы

Щелочноземельные металлы

Переходные металлы

Лантаноиды

Актиноиды

Другие металлы

Неметаллы

Газ

Жидкость

Твердое тело

1

IA

2

IIA

3

IIIB

4

IVB

5

VB

6

VIB

7

VIIB

8

—

9

—

10

VIII

11

IB

12

IIIB

13

IIIA

14

IVA

15

VA

16

VIA

17

VIIA

18

VIIIA

1

H

Водород
1,00794

2

He

Гелий
4,002602

3

Li

Литий
6,941

4

Be

Бериллий
9,012182

5

B

Бор
10,811

6

C

Углерод
12,0107

7

N

Азот
14,00644

8

O

Кислород
15,9994

9

F

Фтор
18,99840322

10

Ne

Неон
20,1797

11

Na

Натрий
22,98976928

12

Mg

Магний
24,304

13

Al

Алюминий
26,9815386

14

Si

Кремний
28,0855

15

P

Фосфор
30,973762

16

S

Сера
32,065

17

Cl

Хлор
35,453

18

Ar

Аргон
39,948

19

K

Потassium
39,0983

20

Ca

Кальций
40,078

21

Sc

Титан
47,88

22

Ti

Ванадий
50,9415

23

V

Хром
51,9961

24

Cr

Марганец
54,938045

25

Mn

Железо
55,845

26

Fe

Никель
58,6934

27

Co

Кобальт
58,933194

28

Ni

Медь
63,546

29

Cu

Цинк
65,38

30

Zn

Галлий
69,723

31

Ga

Германий
72,63

32

Ge

Арсен
74,9216

33

As

Селен
78,96

34

Se

Бром
79,904

35

Br

Криpton
83,798

36

Kr

Рубидий
85,4678

37

Rb

Стронций
87,62

38

Sr

Иттрий
88,90584

39

Y

Цирконий
91,224

40

Zr

Ниобий
92,90638

41

Nb

Молибден
95,94

42

Mo

Технеций
98

43

Tc

Рутений
101,07

44

Ru

Родий
102,9055

45

Rh

Палладий
106,9056

46

Pd

Серебро
107,8682

47

Ag

Кадмий
112,411

48

Cd

Индий
114,818

49

In

Олово
118,71

50

Sn

Сурьма
121,76

51

Sb

Теллур
127,6

52

Te

Йод
126,90447

53

I

Ксенон
131,29

54

Xe

Цезий
132,90545

55

Cs

Барий
137,327

56

Ba

Лантан
138,90547

57-71

Лантаноиды

72

Hf

Гафний
178,49

73

Ta

Тантал
180,94788

74

W

Вольфрам
183,84

75

Re

Рений
186,207

76

Os

Иридий
201,97

77

Pt

Платина
200,574

78

Au

Золото
196,966569

79

Hg

Ртуть
200,59

80

Tl

Таллий
204,3833

81

Pb

Свинец
207,2

82

Bi

Висмут
208,9804

83

Po

Полоний
209

84

At

Астат
210

85

Rn

Радон
222

86

Ra

Актиниды

87

Fr

Франций
223

88

Ra

Радий
226

89-103

Актиниды

104

Rf

Рифмидий
261

105

Hs

Хассий
277

106

Mt

Миттнерий
288

107

Ds

Дармштадтий
289

108

Cn

Коперниций
289

109

Rg

Рогенбергий
290

110

Uut

Унунтрий
294

111

Uuq

Унунквадрий
294

112

Uup

Унунпентий
294

113

Uuh

Унунгексий
294

114

Uus

Унуноктдий
294

115

Uuq

Унунсептий
294

116

Uup

Унуноктдий
294

117

Uuh

Унунвигетий
294

118

Uus

Унунвигетий
294

Для элементов, не имеющих стабильных изотопов, в скобках указывается масса изотопа с наибольшим периодом полураспада.

[illegible]

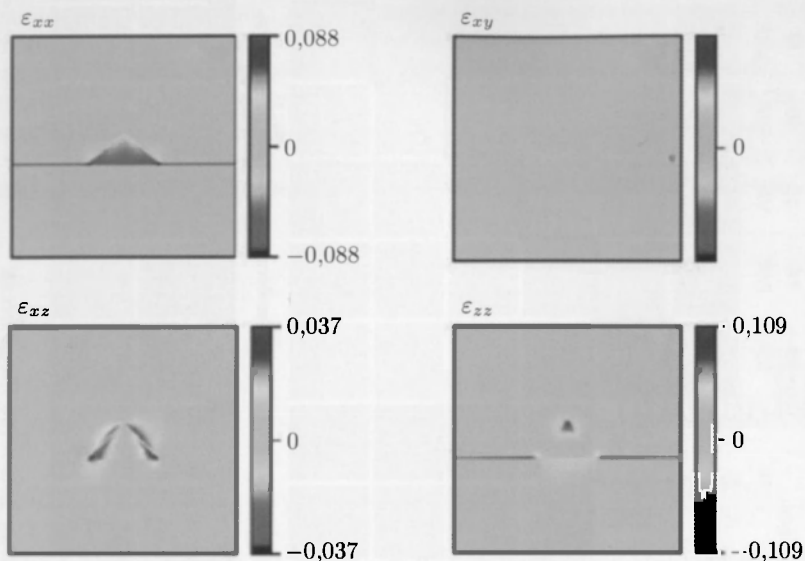


Рис. 5.22. Компоненты вектора деформации в InAs пирамиде (квантовая точка с {101} гранями), вставленной в GaAs. Поперечное сечение через центр пирамиды. Несовпадение решеток InAs и GaAs около -7% . Перепечатано с разрешения из [288], ©1995 APS

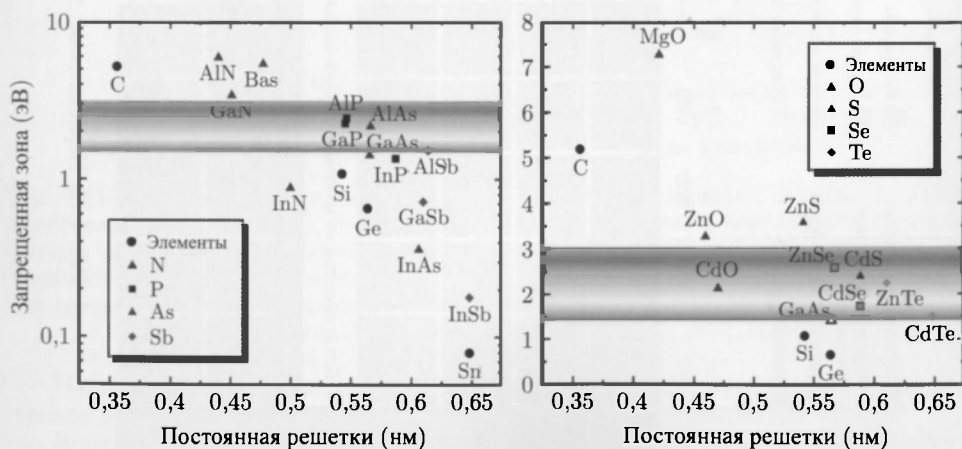


Рис. 6.17. Ширина запрещенной зоны как функция постоянной решетки для различных полупроводников IV–IV, III–V и II–VI групп (постоянная решетки полупроводников со структурой вюрцита пересчитана на кубическую решетку)

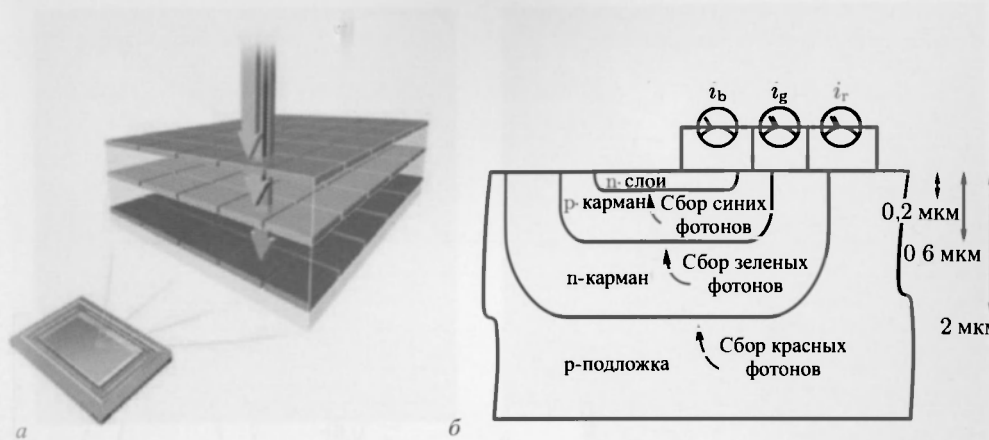


Рис. 21.46. *а* — приемник изображения с глубинным цветоделиением. Из [1237]. *б* — последовательность слоев трехцветного пикселя. i_b , i_g и i_r обозначают фототоки, соответствующие синей, зеленой и красной компоненте света соответственно. Из работы [1238]

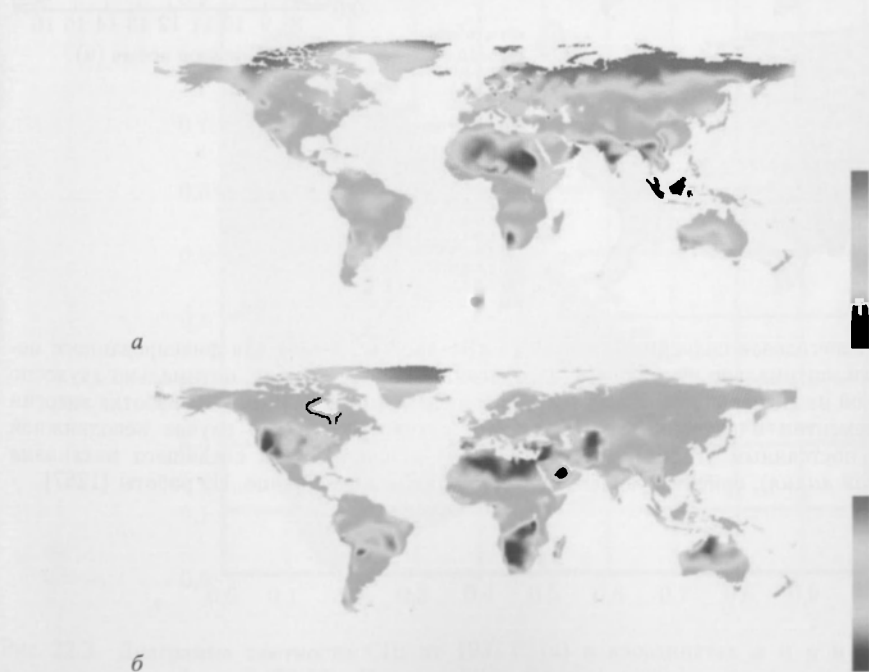


Рис. 21.51. Глобальное распределение солнечного света в январе (*а*) и июле (*б*). Показано отношение реального числа часов яркого солнечного освещения к потенциальному (выраженное в процентах). Цветовая шкала покрывает диапазон от 0 до 100%. Данные солнечной освещенности из работы [1244] нанесены по сетке с шагом 0,5 градуса

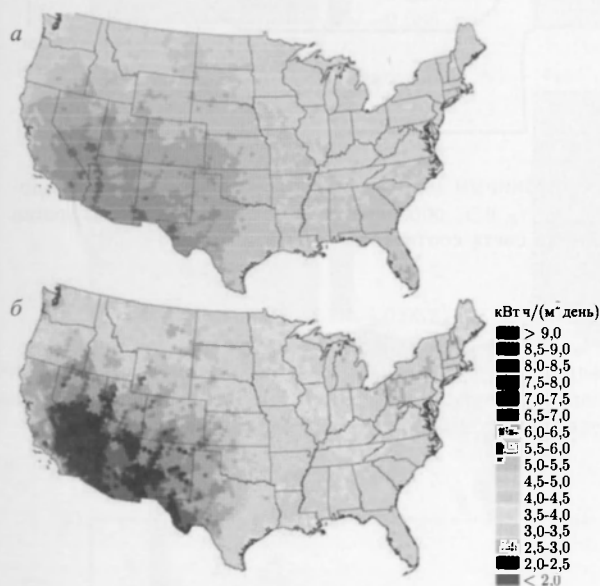
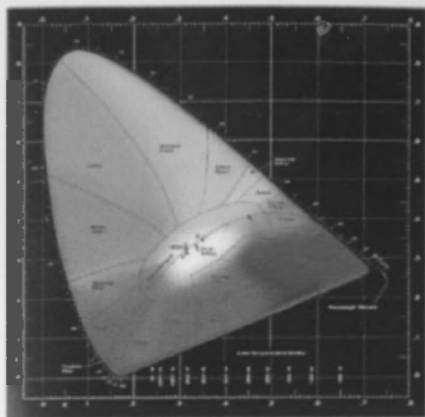
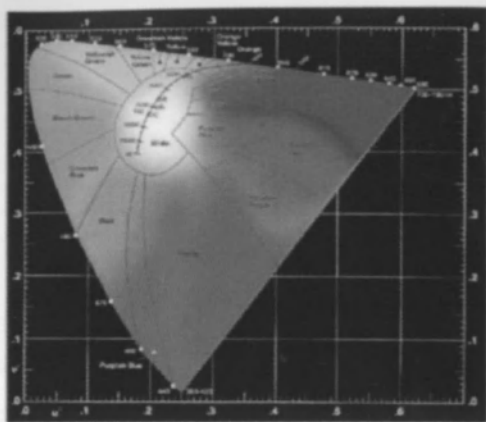


Рис. 21.58. Среднегодовая солнечная энергия (в кВт·час/(м²·день)) для фиксированного положения панели, оптимально наклонной к направлению юга (а), панели, оптимально двухосно ориентированной на актуальное положение Солнца в США (б) [1266]. (в) — выработка энергии солнечным элементом в зависимости от времени суток (в часах) в случае неподвижной установки с постоянным углом (сплошная линия) и при наличии следящего механизма (пунктирная линия), ориентирующего солнечную панель на Солнце. Из работы [1267]



а



б

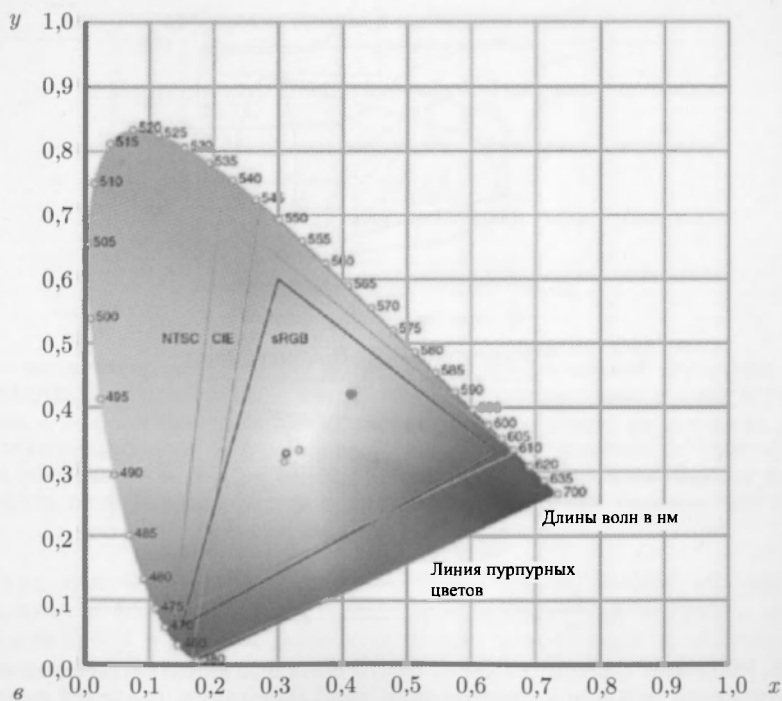
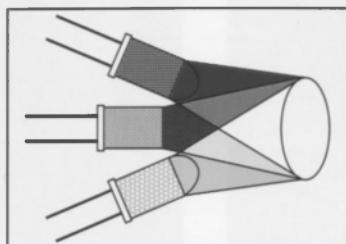


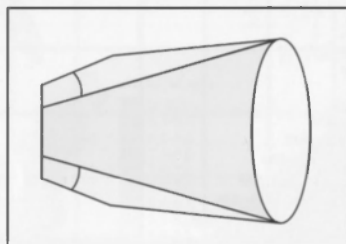
Рис. 22.3. Диаграмма цветности CIE от 1931 г. (а) в координатах x и y и от 1976 г. (б) в координатах u' и v' (22.36). Искривленная верхняя граница называется «спектральным локусом» и содержит набор монохроматических цветов. Прямая линия внизу называется «пурпурной границей». В диаграмме также даны значения для излучения абсолютно черного тела $T = 5440\text{ K}$, которые равны $x = y = 1/3$. «А», «В», «С» и «Е» обозначают стандартные типы освещения, «D65» обозначает дневной свет с температурой $T = 6500\text{ K}$. в — диаграмма CIE, на которой показаны области цветового охвата sRGB, CIE и NTSC. Часть (в) заимствована из [1291]

Светодиоды RGB



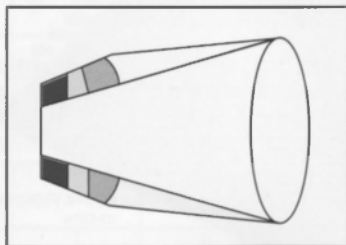
a

Синие светодиоды и желтый люминофор



б

УФ-светодиод + RGB люминофоры



в

Рис. 22.16. Различные способы генерации белого света с помощью светодиодов. *a* — сложение R, G и B (красного, зеленого и синего — *прим. пер.*) светодиодов, *б* — синий светодиод и фосфор с желтым излучением, *в* — УФ-светодиод (невидимый диапазон излучения) и люминофоры R, G и B. Из [1305]

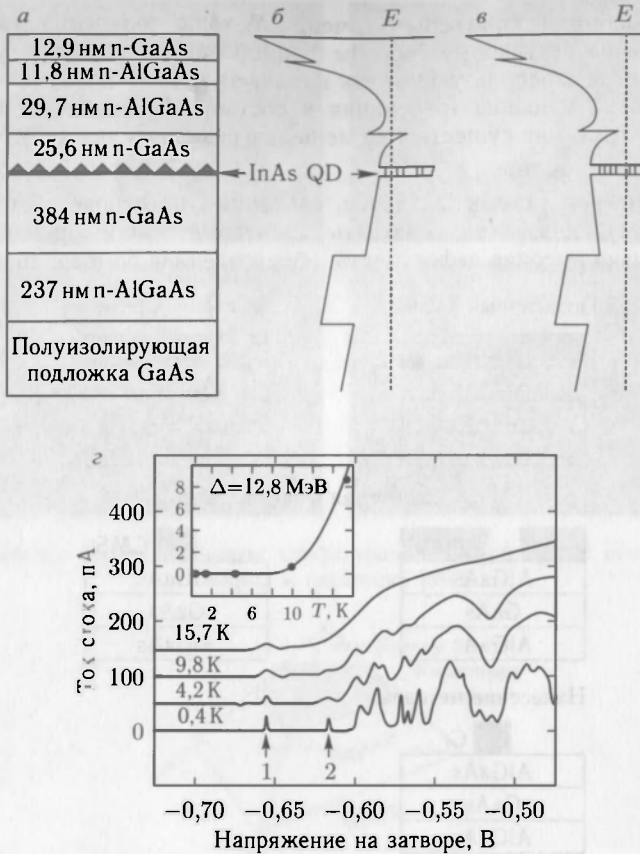


Рис. 13.20. *а* — последовательность расположения слоев эпитаксиальной структуры, содержащей p -AlGaAs/GaAs гетеропереход с двумерным электронным газом и слой InAs/GaAs квантовых точек. *б* и *в* — зонные диаграммы при напряжении затвора, равном нулю и ниже критического значения соответственно. *г* — экспериментальная зависимость тока стока от напряжения на расщепленном затворе при напряжении исток–сток 10 мВ. Врезка: температурная зависимость тока. Темные квадраты — теоретические значения. Перепечатано из [889] с разрешения © 1997 AIP

где R_0 — радиус, получим $C_0 \approx 6 \cdot 10^{-18} \Phi$ в GaAs при $R_0 = 4$ нм, что дает для энергии дозарядки в GaAs 26 МэВ. С точки зрения квантовой механики энергия дозарядки определяется первым членом ряда теории возмущений по кулоновскому взаимодействию между электронами

$$E_{21} = \langle 00 | W_{ee} | 00 \rangle = \int \int \Psi_0^2(\mathbf{r}_e^1) W_{ee}(\mathbf{r}_e^1 \mathbf{r}_e^2) \Psi_0^2(\mathbf{r}_e^2) d^3 \mathbf{r}_e^1 d^3 \mathbf{r}_e^2, \quad (13.16)$$

где W_{ee} — кулоновский матричный элемент, а Ψ_0 — волновая функция основного состояния.

В действительности формула (13.16) дает лишь верхнюю границу энергии дозарядки, поскольку не учитывает самосогласованной перестройки парной волновой функции, обеспечивающей минимизацию кулоновского отталкивания. Приведем в качестве примера величину энергии дозарядки ≈ 30 мВ, которую предсказывают оценки по формуле (13.16) для линзоподобных квантовых точек InAs/GaAs радиусом 25 нм.

13.3.3. Самосборка квантовых точек. Методы получения квантовых точек можно разделить на регулярные способы формирования наноструктур (литография и травление) и методы, использующие так называемую самосборку. Последние предъявляют значительно меньшие требования к составу оборудования и, как правило, обеспечивают достижение существенно меньших размеров, чем регулярные способы.

Регулярное формирование

Использование регулярных шаблонов, созданных на основе литографии и травления (рис. 13.21), позволяет создавать квантовые точки произвольной формы (рис. 13.22). Однако высокая дефектность, обусловленная бомбардировкой материала



Рис. 13.21. Методы литографии и травления, применяемые для приготовления полупроводниковых структур

ионами высоких энергий в процессах ионно-реактивного травления, приводит к весьма малой квантовой эффективности такого рода структур, особенно при попытках минимизации их латеральных размеров. Использование жидкостного химического травления существенно уменьшает дефектность кристаллической структуры создаваемых нанобъектов, но отнюдь не способствует снижению их латеральных размеров.

Выращивание по шаблону

Альтернативным методом создания наноструктур является выращивание по шаблону. При этом формируются мезоскопические структуры с использованием традиционных технологических процессов, а собственно наноструктуры создаются

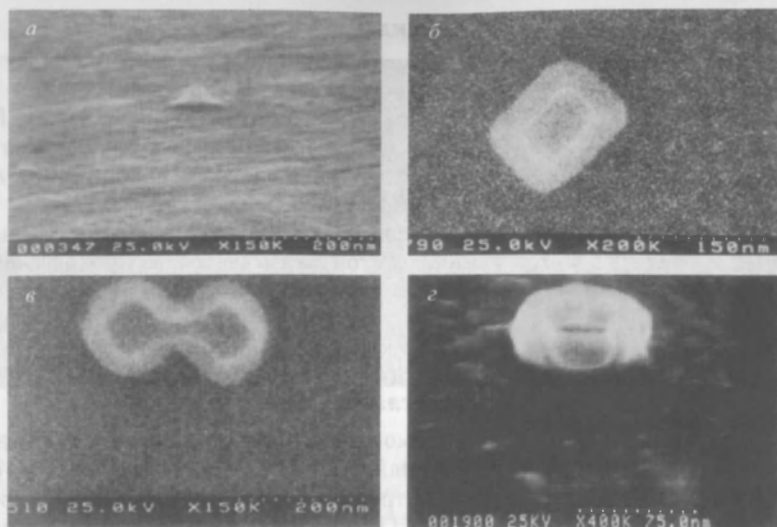
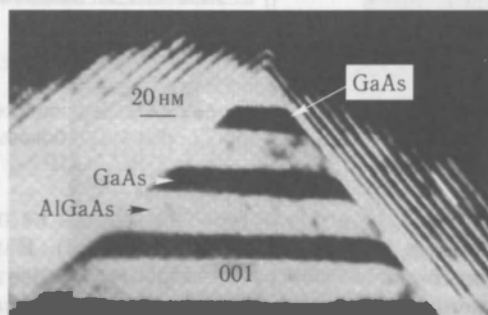


Рис. 13.22. Квантовые точки различных конфигураций, полученные с использованием литографии и травления [890]



б

Рис. 13.23. а — схема процесса роста квантовой точки на стандартном шаблоне, б — ТЕМ-сечение квантовой точки на вершине пирамиды [891] с разрешения © 1992 MRS

с использованием методов уменьшения размеров, например огранки (рис. 13.23). Недостатками этого метода являются малая плотность нанобъектов, неоднородность изготавливаемых шаблонов и недостаточная воспроизводимость.

Коллоиды

Другим успешным методом создания нанокристаллов является легирование стекол с последующим отжигом (цветные фильтры). При этом нанокристаллы возникают в процессе затвердевания коллоидного раствора наночастиц в жидкости (рис. 13.24).

С помощью соответствующих стабилизирующих агентов оказывается возможным предотвратить слипание наночастиц друг с другом и тем самым управлять состоянием конгломерата наночастиц как в ансамбле, так и индивидуально.

Рассогласованная эпитаксия

Самосборка (или самоорганизация) возникает в напряженных гетероструктурах, где образование островков на смачиваемых поверхностях (механизм Странски–Крастанова (см. раздел 11.2.3 и [860]) обеспечивает минимизацию энергии упругих напряжений. При этом дополнительные механизмы упорядочения приводят к возникновению упорядоченных островковых ансамблей с высокой однородностью наночастиц как по форме, так и по размерам [895, 896] (рис. 13.25).

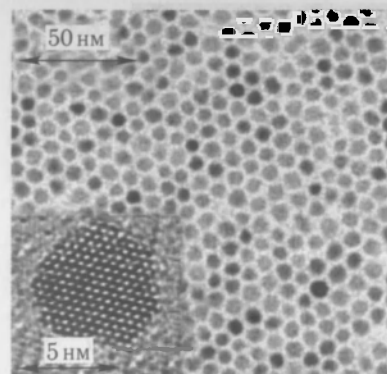


Рис. 13.24. CdSe коллоидные наночастицы [892]

механизм Странски–Крастанова (см. раздел 11.2.3 и [860]) обеспечивает минимизацию энергии упругих напряжений. При этом дополнительные механизмы упорядочения приводят к возникновению упорядоченных островковых ансамблей с высокой однородностью наночастиц как по форме, так и по размерам [895, 896] (рис. 13.25).

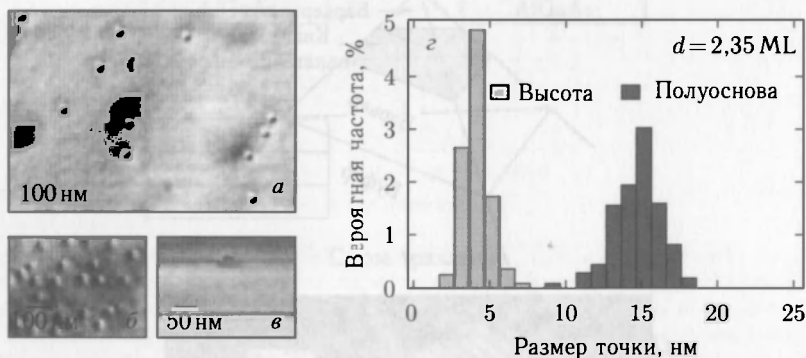


Рис. 13.25. Самоорганизация InGaAs/GaAs квантовых точек в процессе эпитаксии. Слева: вид сверху и ТЕМ-сечение. Справа: гистограмма вертикальных и боковых размеров квантовых точек [897], с разрешения © 1993 AIP

Когда плоский полупроводниковый слой выращивается на плоской подложке, он подвергается тетрагональной дисторсии (см. раздел 5.3.3). Возникающие при этом напряжения могут релаксировать только в направлении роста (рис. 13.26). Если энергия упругих напряжений слишком велика (сильно напряженный слой либо слишком толстый), происходят пластическая релаксация и соответствующая генерация дислокаций. В островковой геометрии напряжения релаксируют по всем трем направлениям, что обеспечивает 50% увеличение релаксируемой энергии напряжений. Это делает такой тип релаксации через образование островков энергетически предпочтительным. Когда образовавшиеся островки зарастаются материалом, идентичным подложке, энергия напряжений снова увеличивается, приближаясь к ситуации в плоской 2D-системе, а вся матрица переходит в напряженное метастабильное состояние.

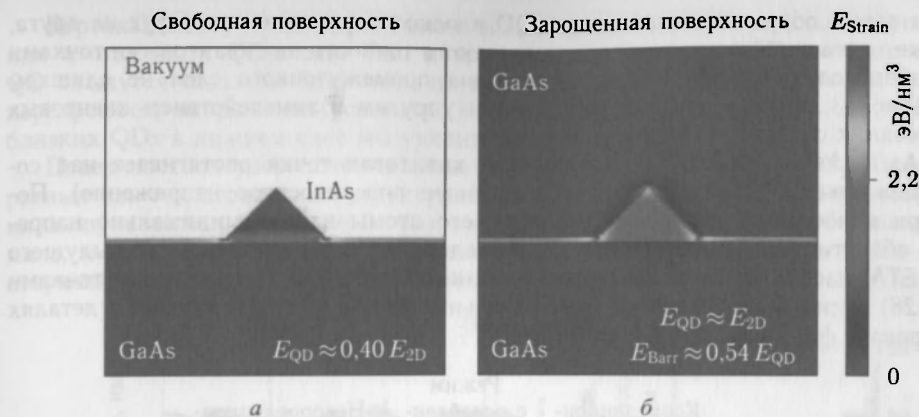


Рис. 13.26. Распределение энергии упругих напряжений в окрестности (слева) открытой и (справа) «зарощенной» материалом подложек островка. Численные значения приведены для InAs/GaAs островка

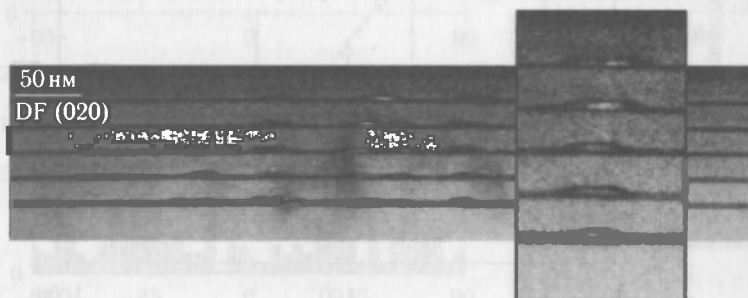


Рис. 13.27. ТЕМ-образ поперечного сечения пятислойного пакета квантовых точек. Вертикальное упорядочение обусловлено влиянием упругих напряжений

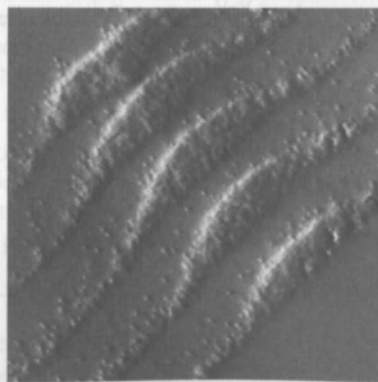


Рис. 13.28. SMT-сечение пятислойной системы квантовых InAs точек в GaAs матрице. Отдельные атомы In можно видеть в слоях смачивания. Каждый слой квантовых точек выращивался из первоначального слоя в 2,4 монослоя InAs. Расстояние между слоями — 10 нм. Размеры в плоскости $55 \times 55 \text{ нм}^2$ [898], с разрешения © 2003 AIP

Когда таким образом «зарошенные» QD плоскости наслаиваются друг на друга, квантовые точки в последующем слое вырастают в точности над квантовыми точками предыдущего слоя (рис. 13.27), если толщина промежуточного слоя не слишком велика (рис. 13.29). Этот эффект обусловлен упругим взаимодействием квантовых точек соседних слоев.

В InAs/GaAs (сжимающие напряжения) квантовая точка растягивает над собой промежуточный слой GaAs (растягивающее поверхностное напряжение). Поэтому при нанесении следующего QD-слоя его атомы найдут минимально напряженные области поверхности в точности над квантовыми точками предыдущего слоя. В STM-изображении скола пакетированной структуры с квантовыми точками (рис. 13.28) видимыми становятся даже отдельные атомы In, что позволяет в деталях анализировать форму квантовых точек [898].

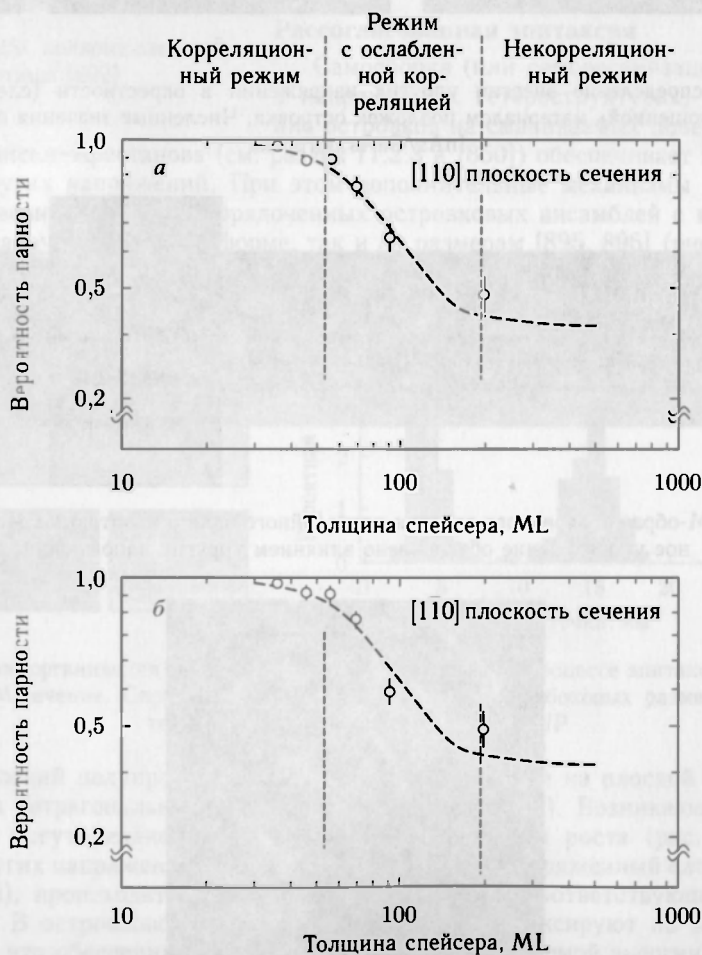


Рис. 13.29. Экспериментально определенная вероятность спаривания квантовых точек в соседних слоях в MBE-выращенной многослойной системе InAs/GaAs OD как функция толщины спейсера. Данные на графиках (а), (б) получены из соответствующих ТЕМ-сечений. Черные штрихи — результаты теории взаимодействия островков через поля напряжений [899], с разрешения © 2003 APS

Вертикальное упорядочение может повысить и степень латерального упорядочения в отдельных QD-слоях. Так, например, если в первом QD-слое две каких-то QD окажутся слишком близкими, их поля напряжений в покрывающем GaAs-слое перекроются, напряжения усилятся, и поэтому в верхнем QD-слое на месте двух близких QDs в нижнем слое мы увидим только одну QD.

Поверхностное упорядочение квантовых точек приводит к формированию квадратных или гексагональных структур за счет взаимодействия QD посредством уравнивания напряжений в подложечных слоях. Энергия такого взаимодействия довольно мала, и поэтому приводит лишь к мелкомасштабному упорядочению QD в соответствующих плоскостях [893], как показано на рис. 13.30. Упорядочение квантовых

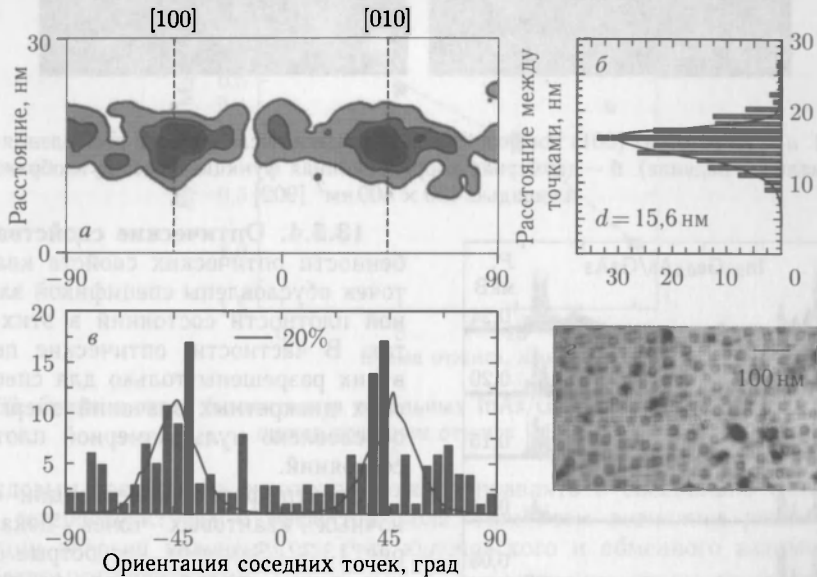
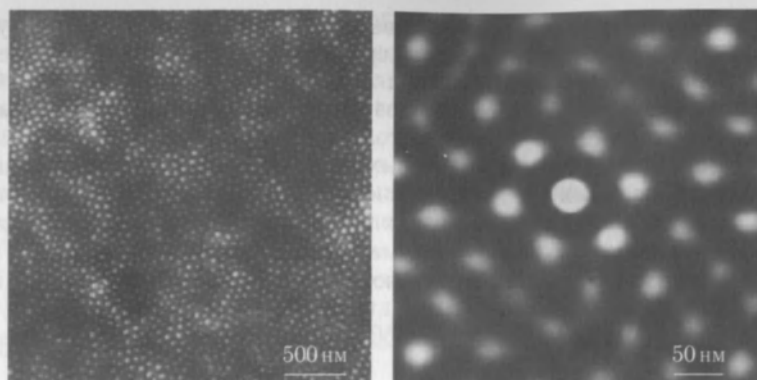


Рис. 13.30. Латеральные упорядоченные массивы QD. *г* — ТЕМ-вид сверху массива QD, использованного для статистической обработки. *а* — двумерная гистограмма распределения QDs по расстоянию и углу ориентации между ними. *б*, *в* — проекции распределения (*а*). Сплошные линии в (*б*) и (*в*) — теоретические результаты для квадратной матрицы с $\sigma = 20\%$ отклонением от идеальных позиций точек [860, 894]

точек в плоскости может улучшаться вплоть до образования регулярных одно- или двумерных матриц, т. е. когда все квантовые точки займут предназначенные для них места на плоскости в процессе непосредственной самосборки [860]. Для непосредственного позиционирования квантовых точек используются также дислокационные сетки, захороненные под растущей поверхностью наноструктуры, и эффекты модификации поверхности.

Ионно-лучевая эрозия

При эрозии поверхностей в процессах распыления ионным лучом малой энергии появляются упорядоченные точечные узоры [900–903]. Наблюдались изотропные [904] и гексагональные [900, 902] упорядоченные распределения с незначительными флуктуациями характерного пространственного масштаба (рис. 13.31). Механизм образования этих узоров отвечает морфологически зависимому выходу распыленного материала и последующим механизмом перераспределения масс [905]. Сообщается также и о возможности появления линейных точечных узоров [906].



а

б

Рис. 13.31. а — АФМ-образ (001) поверхности Si подложки после ионного распыления (1,2 кэВ Ag^+ , нормальное падение). б — двумерная корреляционная функция участка изображения (а) площадью $400 \times 400 \text{ nm}^2$ [902]

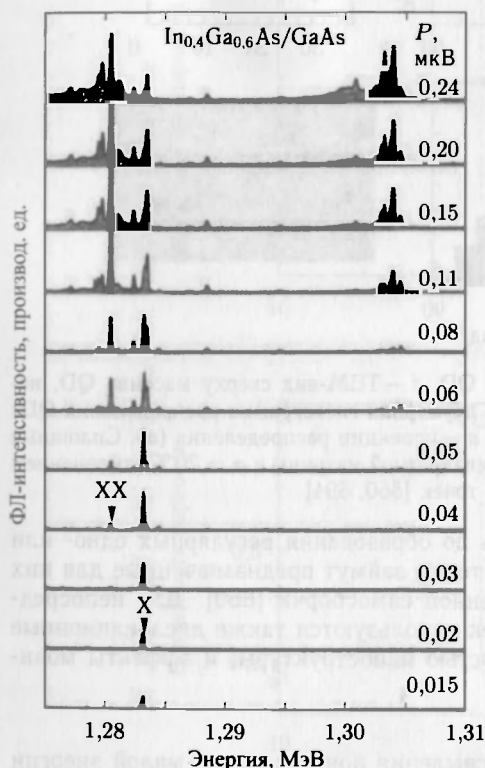


Рис. 13.32. Спектры оптической эмиссии ($T = 2,3 \text{ K}$) отдельных InGaAs/GaAs QD при различных уровнях возбуждения лазером. Отмечены линии моноэкситона (X) и биэкситона (XX) [911]

13.3.4. Оптические свойства. Особенности оптических свойств квантовых точек обусловлены спецификой электронной плотности состояний в этих объектах. В частности, оптические переходы в них разрешены только для специфических дискретных значений энергии, что обусловлено нуль-размерной плотностью состояний.

Спектр фотолюминесценции от одиночных квантовых точек показан на рис. 13.32. Заметим, что острые δ -образные пики, строго говоря, наблюдаются лишь при малой интенсивности фотовозбуждения, когда среднее число возбужденных носителей на квантовую точку много меньше единицы. При более высоких возбуждениях в рекомбинационных спектрах начинают появляться многочастичные эффекты, например заряженные экситоны либо многоэкситонные образования. Уже при сравнительно небольшом повышении уровня возбуждения в рекомбинационном спектре по обеим сторонам чисто экситонной линии X появляются спутники заряженных экситонов (трионов) X^+ и X^- , а также биэкситонная линия XX со стороны малых энергий. В конечном счете при сильном возбуждении заполняется большое число возбужденных состояний, совокупность которых и определяет тонкую структуру рекомбинационного спектра.

В объемном материале биэкситон (раздел 9.5.11) является типичным связанным состоянием, то есть его рекомбинационная энергия (на один экситон) E_{xx} меньше, чем у отдельного экситона E_x , что иллюстрируют данные на рис. 13.32. Однако в квантовых точках (QD), как сообщалось в [907], энергия биэкситонной рекомбинации может и превышать энергию моноэкситонной E_x . В [908] сообщалось о модификации ограничивающего потенциала QD в системе InAs/GaAs при отжиге. При этом экситонная энергия связи $E_x - E_{xx}$ изменялась от положительных (нормальных) к отрицательным значениям (рис. 13.33).

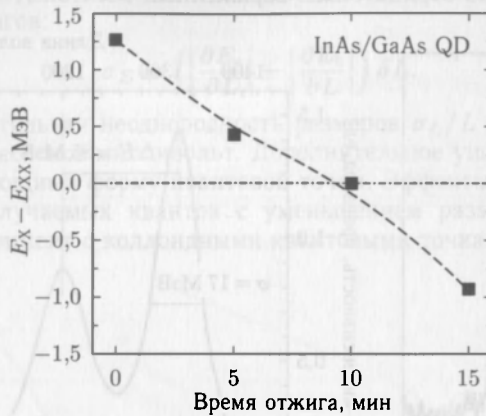


Рис. 13.33. Энергия связи биэкситона в отдельных InAs/GaAs квантовых точках, различающихся временем отжига [908]

Зарядовым состоянием экситонов можно управлять в специально сконструированных гетероструктурах с эффектом поля. При этом возможны различные модификации энергии излучения за счет кулоновского и обменного взаимодействий с добавленными носителями.

В квантовых точках [909] и кольцах [910] с туннельно-прозрачной периферией наблюдались изменения экситонной эмиссии в зависимости от числа дополнительных

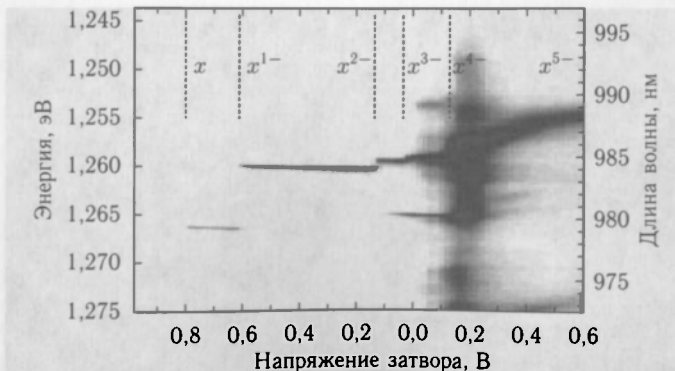


Рис. 13.34. Люминесценция заряженных экситонов из отдельного квантового кольца при $T = 4,2$ К в зависимости от напряжения затвора, управляющего числом электронов (зарядом) в квантовых точках от нуля до трех. Перепечатано с упрощениями из [910], с разрешения ©2000 Macmillan Magazines Limited

электронов. Количество лишних электронов можно было контролировать в структурах типа диода Шоттки, манипулируя положением уровня Ферми за счет изменения напряжения на затворе. При высоких отрицательных смещениях все заряженные носители покинули кольцо в результате туннелирования. При этом экситонная эмиссия фотонов отсутствовала. Затем соответствующими изменениями затворного напряжения устанавливались средние значения $N = 1, 2, 3 \dots$ электронов на QD. Рекомбинация добавочных экситонов, возбужденных лазерным излучением, оказалась зависящей (за счет кулоновского взаимодействия) от числа добавленных электронов (рис. 13.34). Однократно отрицательно заряженный экситон X^- называют трионом.

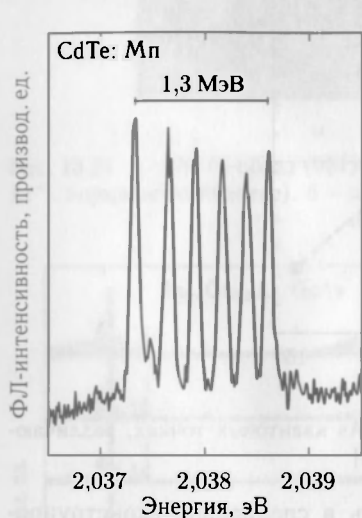


Рис. 13.35. Спектр фотолюминесценции отдельной CdTe/ZnSe квантовой точки, содержащей атом Мп ($T = 5$ K)

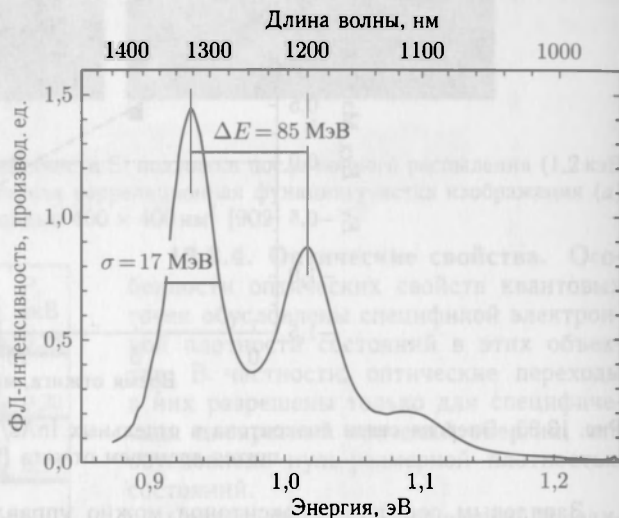


Рис. 13.36. Спектр люминесценции квантовых точек InAs/GaAs ($T = 293$ K, плотность фотовозбуждения 500 Вт/см^2)



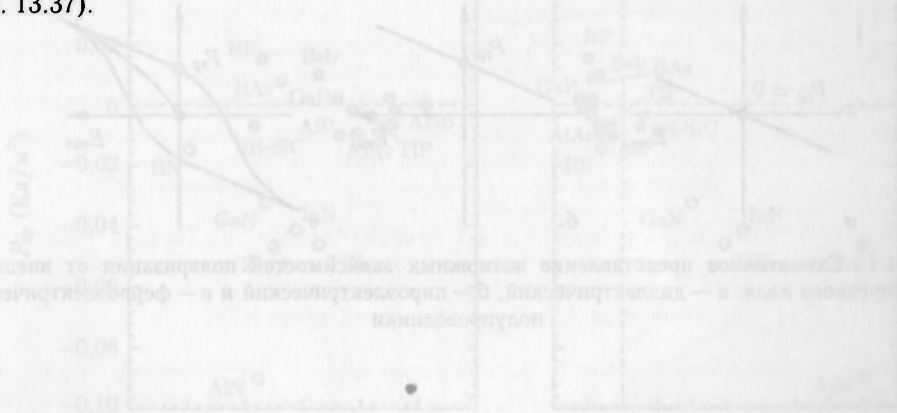
Рис. 13.37. Люминесценция (при УФ-возбуждении) из пробирок с коллоидными CdTe квантовыми точками с увеличивающимся размером (слева направо) [911]

В работе [912] наблюдалось влияние спина на экситоны в CdTe квантовых точках. В так называемых чистых CdTe QD наблюдалась только одна экситонная линия. В точках же с лишним атомом Мп обменное взаимодействие экситона со спином Мп $S = 5/2$ приводило к шестикратному расщеплению экситонной линии (рис. 13.35). Во внешнем магнитном поле наблюдались 12 линий за счет Зееман-эффекта на спине Мп.

В ансамбле QD оптические переходы неоднородно уширены за счет флуктуаций размера QD и соответствующей зависимости энергии локализации (рис. 13.36). Межзонные переходы, включающие несвязанные электроны и дырки, также зависят от аналогичных сдвигов:

$$\sigma_E \propto \left(\left| \frac{\partial E_e}{\partial L} \right| + \left| \frac{\partial E_h}{\partial L} \right| \right) \delta L. \quad (13.17)$$

Типичная относительная неоднородность размеров $\sigma_L/L \sim 7\%$ приводит к уширению в несколько десятков милливольт. Дополнительное уширение связано с флуктуациями, модулирующими форму квантовой точки. Эффекты локализации приводят к росту энергии излучаемых квантов с уменьшением размера QD. Этот эффект иллюстрирует эксперимент с коллоидными квантовыми точками различных размеров (рис. 13.37).



14 ПОЛЯРИЗУЮЩИЕСЯ ПОЛУПРОВОДНИКИ

14.1. Введение

Полупроводники, так же как и диэлектрики, могут иметь электрическую поляризацию, индуцированную внешним электрическим полем (рис. 14.1, а). Это явление обсуждалось ранее в гл. 9. В этой главе мы будем рассматривать пирозлектричество, т. е. спонтанную поляризацию без внешнего электрического поля (рис. 14.1, б), ферроэлектричество¹⁾, т. е. пирозлектричество с гистерезисом (рис. 14.1, в), и пьезоэлектричество, т. е. поляризацию внешним механическим напряжением.

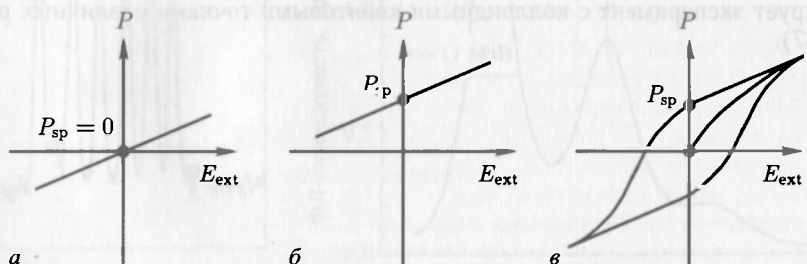


Рис. 14.1. Схематичное представление возможных зависимостей поляризации от внешнего электрического поля: а — диэлектрический, б — пирозлектрический и в — ферроэлектрический полупроводники

14.2. Спонтанная поляризация

Причиной спонтанной поляризации P_{sp} (без внешнего электрического поля) в статике является относительный сдвиг положительных и отрицательных зарядов в элементарной ячейке. Для пластин полупроводникового материала (чтобы можно было игнорировать деполяризационные эффекты, свойственные другим геометриям образцов) поляризация эквивалентна появлению нескомпенсированных поляризационных зарядов на верхней и нижней поверхностях пластины (рис. 14.2, а).

Вектор поляризации \mathbf{P} направлен от отрицательного к положительному заряду. Электрическое поле, обусловленное поляризационными зарядами, направлено в противоположную сторону. В отсутствие свободных зарядов уравнение Максвелла дает строго постоянные поля на плоских границах (рис. 14.2, б) $(\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) \cdot \mathbf{n}_{12} = 0$, где \mathbf{n}_{12} — поверхностная нормаль, направленная из среды 1 в среду 2. Следовательно, поляризационный заряд $\sigma_P = \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E}$ равен

$$\sigma_P = -(\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_1) \cdot \mathbf{n}_{12}. \quad (14.1)$$

¹⁾ Ферромагнитные полупроводники обсуждаются в следующей главе 15. Заметим, что существуют и так называемые мультиферроидные материалы.

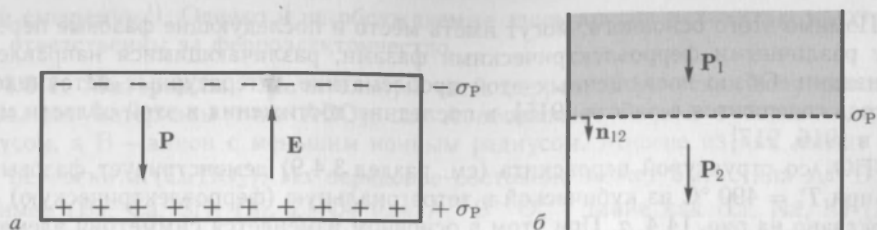


Рис. 14.2. *a* — поверхностные поляризационные заряды σ_p на пластине полупроводникового материала с поляризацией. Диэлектрическое поле связано с поляризацией соотношением $E = -P/\epsilon_0$. *б* — поляризационный заряд σ_p на границе двух полупроводников с различной поляризацией. В изображенной ситуации σ отрицательно

Поляризационные заряды возникают на границах раздела, где поляризация разрывна, т.е. на границе между двумя полупроводниками с различной спонтанной поляризацией. Граница с вакуумом отвечает специальному случаю среды с $P = 0$.

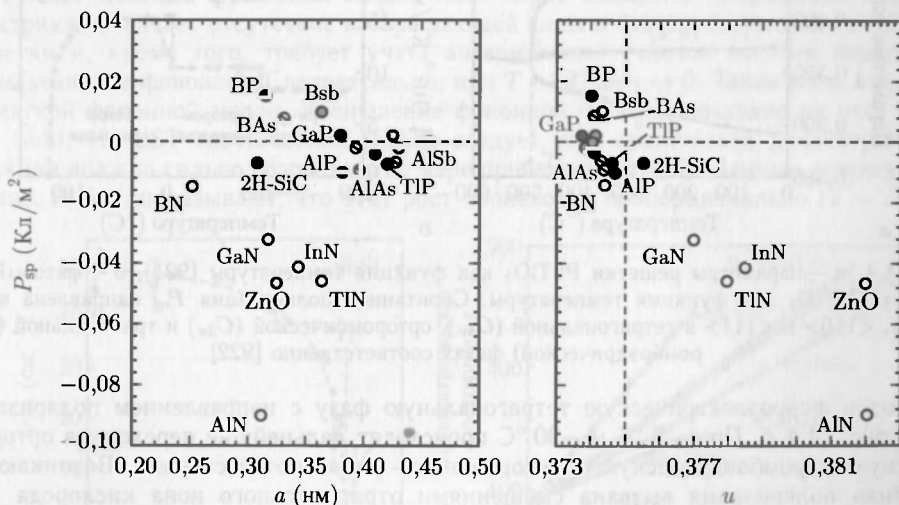


Рис. 14.3. Спонтанная поляризация P_{sp} для различных полупроводников как функция постоянной решетки a (левый рисунок) и внутреннего параметра элементарной ячейки u (правый рисунок) [918]

Для полупроводников с кубической структурой типа цинковой обманки P_{sp} , как правило, довольно мало. Анизотропия вюрцитных структур приводит к значительно большим эффектам. Их главной причиной является неидеальность внутреннего параметра ячейки u (см. раздел 3.4.5). Значения спонтанной поляризации для разных полупроводников представлены на рис. 14.3.

14.3. Ферроэлектричество

Ферроэлектрические полупроводники проявляют спонтанную поляризацию в ферроэлектрической фазе и ее отсутствие в параэлектрической фазе. Как функция температуры ферроэлектрический материал претерпевает фазовый переход из высокотемпературной параэлектрической фазы в низкотемпературную ферроэлектрическую

фазу. Помимо этого основного, могут иметь место и последующие фазовые переходы между различными ферроэлектрическими фазами, различающимися направлением поляризации. Обзор посвященных этой проблематике литературных источников до 1980 года содержится в работе [915], а последние достижения в этой области можно найти в [916, 917].

PbTiO_3 со структурой перовскита (см. раздел 3.4.9) демонстрирует фазовый переход при $T_c = 490^\circ\text{C}$ из кубической в тетрагональную (ферроэлектрическую) фазу, как показано на рис. 14.4, а. При этом в основном изменяется симметрия элементарной ячейки, в то время как ее объем остается почти постоянным. Более сложной картина фазового перехода оказывается в BaTiO_3 , где при $T = 120^\circ\text{C}$ происходит



Рис. 14.4. а — параметры решетки PbTiO_3 как функция температуры [921], б — фазовый переход в BaTiO_3 как функция температуры. Спонтанная поляризация $P_{\text{сп}}$ направлена вдоль $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в тетрагональной (C_{4v}), орторомбической (C_{2v}) и тригональной (C_{3v} , ромбоэдрической) фазах соответственно [922]

переход в ферроэлектрическую тетрагональную фазу с направлением поляризации $[100]$ рис. 14.4, б. При -5°C и -90°C происходят дальнейшие переходы в орторомбическую и ромбоэдрическую (тригональную) фазы соответственно. Возникающая огромная поляризация вызвана смещениями отрицательного иона кислорода (O_2) и положительных ионов (Ba , Ti) на расстояние $\delta \approx 0,02 \text{ нм}$ в элементарной ячейке (рис. 14.5). Такой механизм возникновения спонтанной поляризации называют пере-

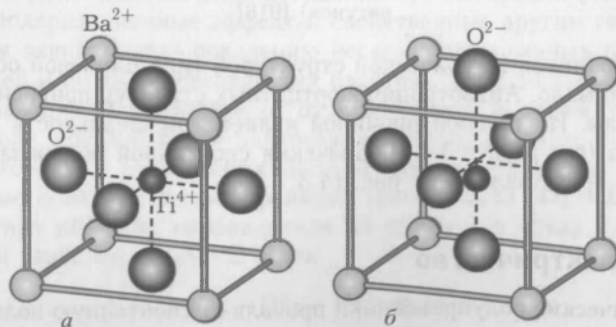


Рис. 14.5. а — кристаллическая структура BaTiO_3 (см. рис. 3.24). б — схематическая тетрагональная деформация ниже температуры Кюри, генерирующая дипольный момент

ходом смещения ¹⁾. Однако и не обсуждаемые здесь другие механизмы могут также быть ответственны за ферроэлектричество.

14.3.1. Материалы. Значительную часть ферроэлектрических полупроводников составляют материалы типа ABO_3 , где А обозначает катион с большим ионным радиусом, а В — анион с меньшим ионным радиусом. Многие из них имеют структуру перовскита ($CaTiO_3$). Их зарядовое состояние может быть типа $A^{2+}B^{4+}O_3^{-}$, например (Ba, Ca, Sr), (Zr, Zr) O_3 или $A^{1+}B^{5+}O_3^{-}$, такие как (Li, Na, K) (Nb, Ta) O_3 . Ферроэлектриками могут быть и соответствующие сплавы. Сплавная компонента присутствует, например, в $PbTi_xZr_{1-x}O_3$, также называемом PZT, который широко применяется в пьезоэлектрических актюаторах. Возможно наличие сплавной А компоненты, например в $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$.

Другим классом ферроэлектриков являются соединения типа $A^VB^VIC^VII$, такие как SbSI, SbSbBr, SbSeI, BiSbBr. Ширина запрещенной зоны в этих материалах порядка ~ 2 эВ. В качестве еще одного класса ферроэлектрических полупроводников можно отметить $A_2^VB_3^{VI}$ соединения, такие как Sb_2S_3 .

14.3.2. Мягкая фононная мода. Конечность смещений подрешеток в ферроэлектриках означает отсутствие возвращающей силы в соответствующих колебаниях решетки и, кроме того, требует учета ангармонизма (членов высших порядков в гамильтониане фононов). Следовательно, при $T \rightarrow T_C \omega_{TO} \rightarrow 0$. Такая мода называется мягкой фононной модой. Уменьшение фононной частоты показано на рис. 14.6, а для SbSI. Из LST соотношения (5.4.2) следует, что статическая диэлектрическая функция должна сильно возрасти по мере приближения к T_C . Данные, приведенные на рис. 14.6, б, показывают, что этот рост происходит пропорционально $(T - T_C)^{-1}$.

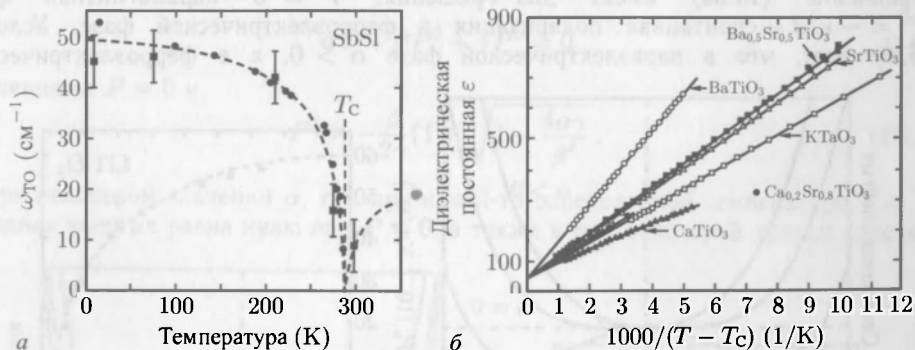


Рис. 14.6. а — падение частоты поперечной фононной моды в SbSI вблизи температуры Кюри $T_C = 288$ К. Штриховая линия соответствует зависимости $|T - T_C|^{1/2}$ [923]. б — диэлектрические постоянные различных перовскитов в зависимости от обратной температуры $1/(T - T_C)$ в параэлектрической фазе ($T > T_C$) [924]

14.3.3. Фазовый переход. В случае ферроэлектриков параметром порядка теории фазовых переходов Гинзбурга–Ландау является сама спонтанная поляризация P . Свободная энергия кристалла представляется в виде суммы свободной энергии пара-

¹⁾ В общепринятой модели для такого ферроэлектрика главное смещение при низкой температуре — в направлении $\langle 111 \rangle$. Три более высокосимметричные фазы при высоких температурах 2 (орторомбических), 4 (тетрагональных), 8 (кубических) также допускают ориентации $\langle 111 \rangle$, которые в результате макроскопического усреднения либо полностью исчезают, либо воспринимаются как поляризация в $\langle 110 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$ -направлениях [919, 920].

электрической фазы и разложения по четным степеням поляризации (здесь до P^6)

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6. \quad (14.2)$$

В этой формуле пренебрегают влиянием заряженных носителей, внешних напряжений и электрических полей и предполагают однородность поляризации. Чтобы получить фазовый переход, следует предположить, что коэффициент α обращается в ноль при некоторой критической температуре T_C . Ограничившись только линейной зависимостью, можно записать

$$\alpha = \alpha_0(T - T_C). \quad (14.3)$$

Фазовый переход второго порядка

Моделируя фазовый переход второго порядка, будем считать коэффициент $\gamma = 0$, т. е. упростим (14.2) до

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4. \quad (14.4)$$

Условие равновесия требует минимума свободной энергии, что дает

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 = 0, \quad (14.5a)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2. \quad (14.5b)$$

Уравнение (14.5a) имеет два решения: $P = 0$ — парамагнитная фаза и $P^2 = -\alpha/\beta$ — спонтанная поляризация в ферроэлектрической фазе. Условие (14.5b) дает, что в параэлектрической фазе $\alpha > 0$, а в ферроэлектрической

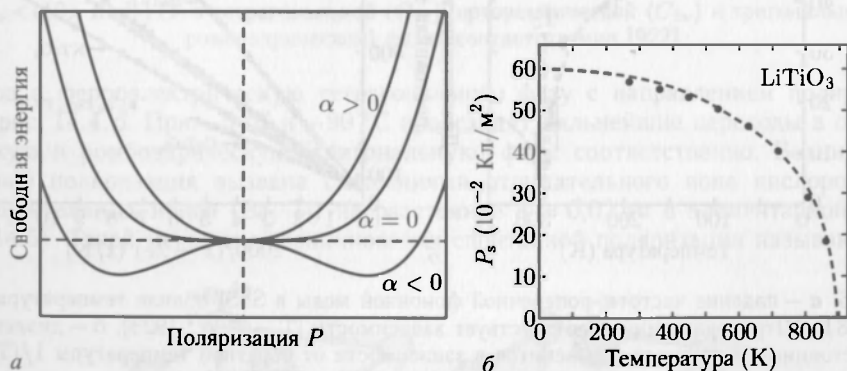


Рис. 14.7. *а* — схематический график зависимости свободной энергии от спонтанной поляризации для фазового перехода второго рода. $\alpha > 0$ ($\alpha < 0$) соответствует параэлектрической (ферроэлектрической) фазе. *б* — спонтанная поляризация в LiTiO_3 как функция температуры, демонстрирующая характер фазового перехода второго рода. Штриховая линия — теоретический результат после подгонки параметров [925]

фазе $\alpha < 0$. Полагая $\beta > 0$ независимым от температуры, получим из (14.3) для поляризации (см. рис. 14.7, б)

$$P^2 = \frac{\alpha_0}{\beta} (T - T_C). \quad (14.6)$$

Поскольку энтропия $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, а теплоемкость $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ вблизи точки Кюри T_C найдем

$$S = S_0 + \frac{\alpha_0}{\beta} (T - T_C) \quad (14.7a)$$

и скачок теплоемкости

$$\Delta C_p = \frac{\alpha_0}{\beta} T_C, \quad (14.7b)$$

где $S_0 = -\partial F_0 / \partial T$ — энтропия параэлектрической фазы. Такое поведение характерно для фазовых переходов второго рода с нулевой скрытой теплотой, непрерывной энтропией и разрывом теплоемкости. Диэлектрическая функция в параэлектрической фазе $\propto 1/\alpha$ и $\propto -1/\alpha$ в ферроэлектрической. Последнее соотношение обычно записывается как закон Кюри–Вейса

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_C}. \quad (14.8)$$

Фазовый переход первого рода

Когда в формуле (14.2) остается слагаемое, пропорциональное P^6 ($\gamma \neq 0$), это уравнение моделирует фазовый переход первого рода. Однако чтобы получить что-то новое по сравнению с предыдущим результатом, необходимо предполагать, что $\beta < 0$, а $\gamma > 0$. Зависимость свободной энергии от P в этом случае показана на рис. 14.8, а для различных значений α . Теперь условие $\frac{\partial F}{\partial P} = 0$ дает уравнение:

$$\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0 \quad (14.9)$$

с решениями $P = 0$ и

$$P^2 = -\frac{\beta}{2\gamma} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4\alpha\gamma}{\beta^2}} \right). \quad (14.10)$$

При некотором значении α , т. е. при какой-то определенной температуре $T = T_1$, свободная энергия равна нулю при $P = 0$, а также и при некоторой другой конечной

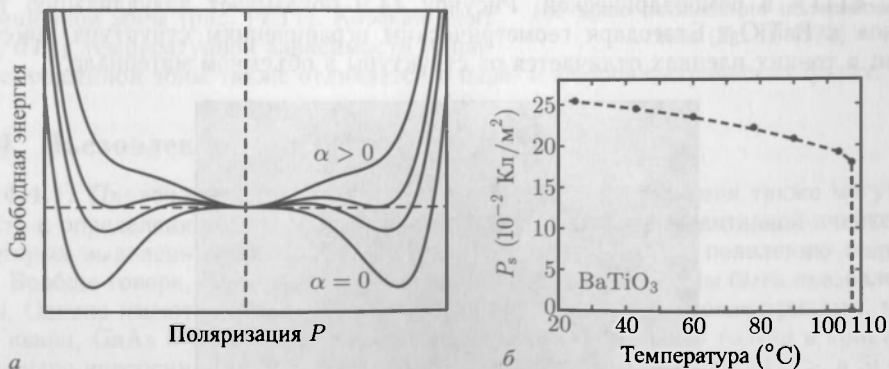


Рис. 14.8. а — схематический график зависимости свободной энергии от спонтанной поляризации для фазового перехода первого рода. Нижняя кривая для $\alpha = 0$, другие для $\alpha > 0$. б — спонтанная поляризация в BaTiO_3 как функция температуры, демонстрирующая фазовый переход первого рода. Штриховая линия — огибающая [926]

величине $P = P_0$ (см. вторую кривую сверху на рис. 14.8, а). Тогда из условия

$$\frac{1}{2} \alpha(T_1) P_0^2 + \frac{1}{4} \beta P_0^4 + \frac{1}{6} \gamma P_0^6 = 0 \quad (14.11)$$

значения P_0 и α при температуре перехода $T = T_1$ равны

$$P_0^2 = -\frac{3}{4} \frac{\beta}{\gamma}, \quad (14.12a)$$

$$\alpha(T_1) = \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\gamma} > 0. \quad (14.12b)$$

Схематически температурная зависимость P в окрестности температуры фазового перехода T_1 показана на рис. 14.8, б.

При $T \leq T_1$ абсолютный минимум свободной энергии достигается при конечной величине спонтанной поляризации $P > P_0$. Однако между $F(P=0)$ и минимумом свободной энергии имеется энергетический барьер (вторая кривая снизу на рис. 14.8) при T , близких к T_1 . Энергетический барьер исчезает при температуре Кюри-Вейса T_0 . При температуре фазового перехода возникает разрыв в энтропии

$$\Delta S = \alpha_0 P_0^2, \quad (14.13)$$

что соответствует скрытой теплоте $\Delta Q = T \Delta S$. Другим свойством фазового перехода первого рода является существование гистерезиса в температурном интервале между T_1 и T_0

$$\Delta T \approx T_1 - T_0 = \frac{1}{4\alpha_0} \frac{\beta^2}{\gamma}, \quad (14.14)$$

в котором присутствует энергетический барьер, задерживающий фазовый переход. При уменьшении температуры система стремится остаться в параэлектрической фазе и, наоборот, при повышении температуры — остаться в ферроэлектрической. Такое поведение наблюдалось в BaTiO_3 , как показано на рис. 14.4, б.

14.3.4. Домены. Подобно ферромагнетикам, ферроэлектрики формируют домены с различными направлениями поляризации, чтобы минимизировать полную энергию за счет минимизации энергии электрического поля вне кристалла. Поляризация может иметь различные направления: 6 направлений для P вдоль $\langle 100 \rangle$ в тетрагональной фазе, 12 направлений P вдоль $\langle 110 \rangle$ в орторомбической и 8 направлений P вдоль $\langle 111 \rangle$ в ромбоэдрической. Рисунок 14.9 показывает визуализацию таких доменов в BaTiO_3 . Благодаря геометрическим ограничениям структура доменных границ в тонких пленках отличается от структуры в объемном материале.

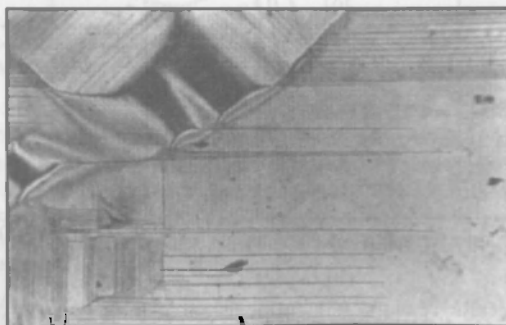


Рис. 14.9. Ферроэлектрические домены в монокристалле BaTiO_3 , наблюдаемые по контрасту двойного лучепреломления [927], с разрешения ©1949 APS

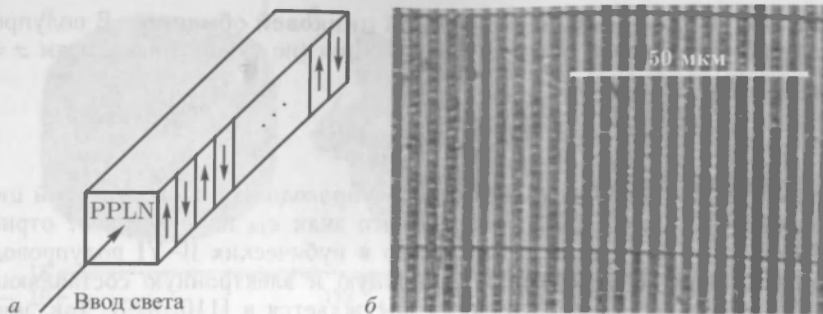


Рис. 14.10. *а* — схема PPLN (периодически поляризованного ниобата лития), стрелки указывают направление поляризации. *б* — фотография с помощью поляризационного микроскопа (вертикальные полосы — домены, горизонтальные — царапины)

Домены также могут создаваться и искусственно за счет предварительного формирования приоритетных направлений. При этом ферроэлектрик сначала нагревают до перехода в параэлектрическую фазу, а затем охлаждают в электрическом поле, создаваемом специальными электродами. Соответствующее направление поляризации при этом «вмораживается» в ферроэлектрическую фазу. Система таких периодически направленных доменов в LiNbO_3 (PPLN) показана на рис. 14.10, *б*. Нелинейные оптические свойства такой структуры используются для эффективной генерации второй гармоники излучения (SHG).

14.3.5. Оптические свойства. Фазовый переход первого рода в BaTiO_3 проявляется также и в форме резкого изменения ширины запрещенной зоны (рис. 14.11). Коэффициент $\partial E_g / \partial T$ у температурной зависимости ширины запрещенной зоны также отличается в пара- и ферроэлектрических фазах.

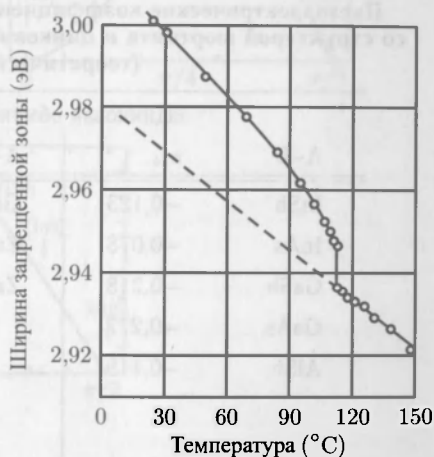


Рис. 14.11. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны в BaTiO_3 (по краю поглощения поляризованного света ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$)) [928]

14.4. Пьезоэлектричество

14.4.1. Пьезоэлектрический эффект. Внешние напряжения также могут приводить к определенному относительному сдвигу атомов в элементарной ячейке. Для некоторых выделенных направлений такие сдвиги приводят к появлению поляризации. Вообще говоря, все ферроэлектрические материалы должны быть пьезоэлектриками. Однако имеются и пьезоэлектрики, не являющиеся ферроэлектриками, например, кварц, GaAs и GaN . Пьезоэлектричество может возникать только в кристаллах без центра инверсии. Так, например, GaAs — пьезоэлектрик вдоль $\langle 111 \rangle$, а Si — нет. Кубические перовскитные структуры (в параэлектрической фазе) также не являются пьезоэлектриками. В общем случае поляризация пьезоэлектрика связана с тензором смещений через тензор e_{ijk} пьезоэлектрических модулей

$$P_i = e_{ijk} \epsilon_{jk}. \quad (14.15)$$

14.4.2. Полупроводники со структурой цинковой обманки. В полупроводниках со структурой цинковой обманки поляризация (по отношению к осям $x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$) равна

$$P_{pe} = 2e_{14} \begin{pmatrix} \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix}. \quad (14.16)$$

Значения e_{14} для различных сложных полупроводников со структурой цинковой обманки приведены в табл. 14.1. Заметим, что знак e_{14} изменяется от отрицательного в кубических III–V до положительного в кубических II–VI полупроводниках. Нетривиальное влияние деформаций на ионную и электронную составляющие поляризации, а также собственно ионность обсуждается в [110, 929]. Так, например, коэффициент e_{33} , эквивалентный e_{14} в вюртцитных полупроводниках (см. ниже), положителен и для III–V, и II–VI полупроводников.

Таблица 14.1

Пьезоэлектрические коэффициенты (в $\text{К} \cdot \text{м}^{-2}$) в различных полупроводниках со структурой вюртцита и цинковой обманки. Данные из [929], для GaN из [932] (теоретические значения) AlN [933]

Цинковая обманка				Вюртцит	
A–B	e_{14}	A–B	e_{14}	A–B	e_{33}
InSb	–0,123	GdTe	0,054	CdSe	0,35
InAs	–0,078	ZnSe	0,049	CdS	0,44
GaSb	–0,218	ZnS	0,254	ZnS	0,27
GaAs	–0,277			ZnO	1,10
AlSb	–0,118			BeO	0,092
				GaN	0,58
				AlN	1,55

Напряжения в псевдоморфных гетероструктурах (см. раздел 5.3.3) могут быть причиной пьезоэлектрической поляризации в пьезоэлектрических полупроводниках. В цинковой обманке значительный эффект ожидается при направлении роста $[111]$ и напряжениях чисто сдвигового характера. В этом случае поляризация P направлена на $[111]$, т. е. перпендикулярно границам раздела (P_{\perp}). Однако при направлении роста $[001]$ появления поляризации не ожидается. Она возникает при направлении роста $[110]$, но направлена при этом параллельно поверхности (P_{\parallel}). Ситуации, отвечающие различным направлениям роста гетерослоев, иллюстрирует рис. 14.12.

14.4.3. Вюртцитные кристаллы. В вюртцитных кристаллах пьезоэлектрическая поляризация (в осях $x = [2 - 1, 0]$, $y = [01, 0]$, и $z = [00, 1]$) дается выражением

$$P_{pe} = \begin{pmatrix} 2e_{15}\varepsilon_{yz} \\ 2e_{15}\varepsilon_{xz} \\ e_{31}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + e_{33}\varepsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (14.17)$$

Следовательно, поляризация (вдоль z) для двухосных напряжений при гетероэпитаксии (5.70) на поверхности $[001]$ равна

$$P_{PE} = 2\varepsilon_{\parallel} \left(e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}} e_{33} \right), \quad (14.18)$$

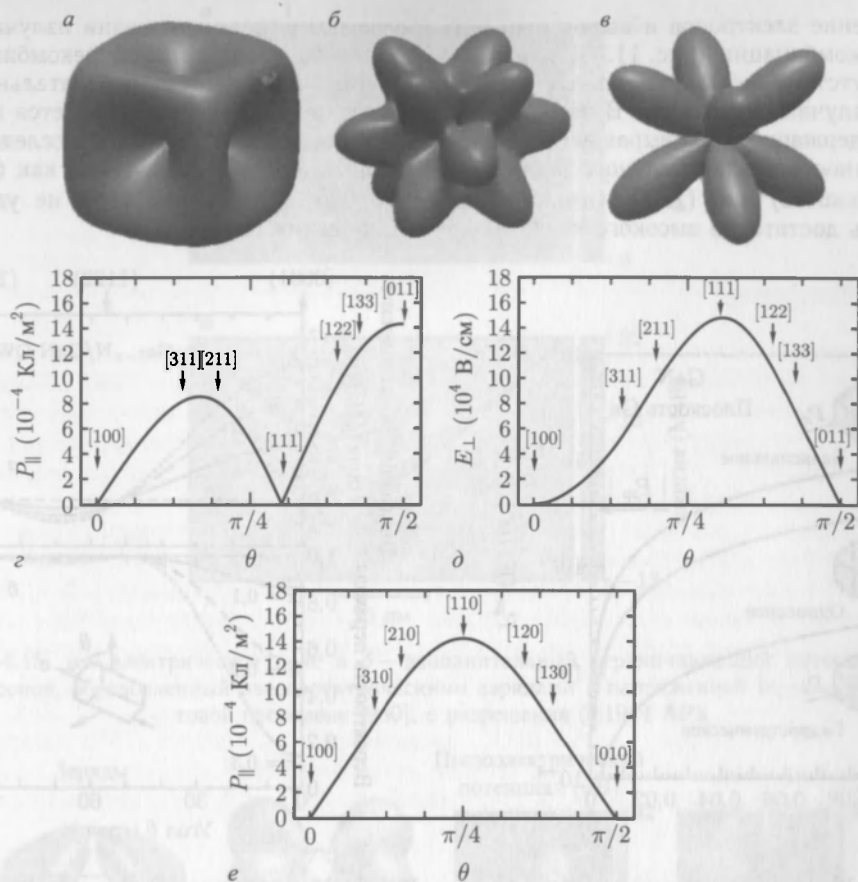


Рис. 14.12. Трехмерный образ полной (а), продольной (б) и поперечной (в) поляризации в одноосном сжатом GaAs. Перепечатано из [930] с разрешения ©1994 APS. г — поперечная поляризация P_{\perp} (параллельная границе раздела) и д — продольное электрическое поле E_{\parallel} (перпендикулярное к границе раздела) в InGaAs слое сверхрешетки GaAs/In_{0.2}Ga_{0.8}As с совпадающими в плоскости решеточными постоянными (полученными минимизацией энергии при 1,4% несовпадении решеток сжимающих в InGaAs и растягивающих в GaAs напряжений). Толщина слоев GaAs и InGaAs одинакова. Данные приведены для структур с различной ориентацией роста. Вектор направления роста при этом варьировался в плоскости (011) ($\phi = \pi/4$) с полярным углом θ , достигающим от [100] (0°) через [111] направления [011] (90°). Рисунок (е) демонстрирует изменения поперечной поляризации P_{\perp} ($P_{\parallel} = 0$) для направления роста в плоскости (001) $\phi = 0$. Графики (г, д, е) перепечатаны из [931], с разрешения ©1988 AIP

где $\epsilon_{\parallel} = (\alpha - \alpha_0)/\alpha_0$ — напряжение в плоскости. Значения ϵ_{33} для некоторых вюртцитных полупроводников приведены в табл. 14.1. Зависимости амплитуд для GaN и напряжений в плоскости показаны на рис. 14.13 вместе с поляризацией для одноосных напряжений вдоль [00.1] и гидростатического сжатия. В последних двух случаях поляризация меньше.

Различия спонтанных поляризаций в контактирующих материалах гетеропереходов и пьезоэлектрические эффекты в напряженных квантовых ямах приводят к квантовоограниченному эффекту Штарка (QCSE, раздел 12.12). Пространственное

разделение электронов и дырок приводит к огромным временам жизни излучательной рекомбинации (рис. 11.35) и уменьшению темпа излучательной рекомбинации в присутствии безизлучательных рекомбинационных каналов, что нежелательно для светоизлучающих диодов. В частности, этот негативный эффект проявляется в нитридо-содержащих LED выращенных вдоль c -направления. Поэтому были исследованы возможности эпитаксиального роста на неполярных поверхностях, таких как (1100) (m -плоскость) или (1200) (a -плоскость) [935, 936]. Однако при этом не удается достичь достаточно высокого качества кристаллических пленок.

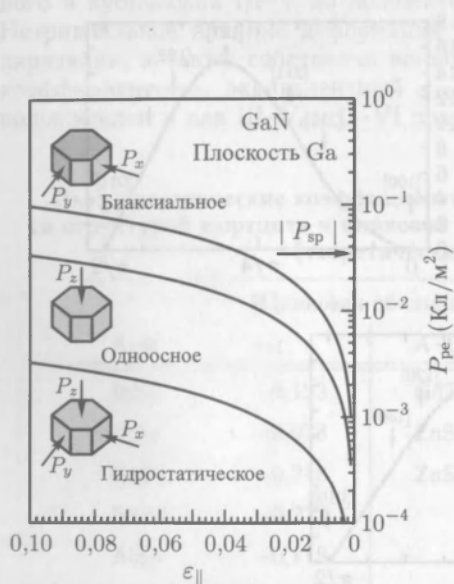


Рис. 14.13. Пьезоэлектрическая поляризация $P_{\text{ре}}$ в GaN (наружной является плоскость Ga) в зависимости от напряжений в плоскости $\epsilon_{||} = (\alpha - \alpha_0)/\alpha_0$ для биаксиального, одноосного и гидростатического сжатий. Величина спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ указана стрелкой [934]

Альтернативный путь — использование «полуполярных» плоскостей (1011) или (1022) [937] с значительно ослабленными поляризационными эффектами. Плоскость (1122) наклонена на 56° от c -оси, что близко к теоретически предсказанному нулю внутреннего электрического поля в квантовой яме InGa_{*x*}N/GaN [938] (рис. 14.14). Обещающие экспериментальные результаты опубликованы для полуполярного роста, особенно для InGa_{*x*}N/GaN на (1122) — ориентированных GaN подложках [939].

14.4.4. Пьезоэлектрические эффекты в наноструктурах. Распределения напряжений вокруг квантовых проволок [930] и квантовых точек [288] из материалов со структурой цинковой обманки содержат сдвиговые компоненты и, следовательно, генерируют пьезоэлектрические поля. На рис. 14.15 показаны электрическое поле и потенциал, обусловленный пьезоэлектрическими зарядами в напряженной In_{0,2}Ga_{0,8}As/GaAs квантовой проволоке. На рис. 14.16 пьезоэлектрические заряды и потенциал показаны для квантовой точки из рис. 5.19. Пьезоэлектрический

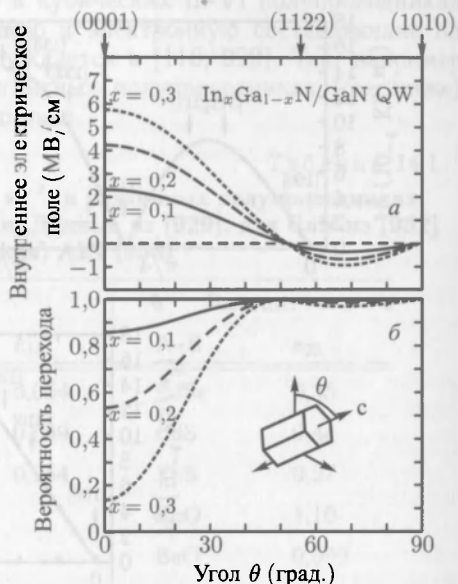


Рис. 14.14. *а* — внутреннее электрическое поле и *б* — вероятности переходов для электронно-дырочных пар в In_{*x*}Ga_{1-*x*}N/GaN квантовой яме ($L_w = 3$ нм) для трех различных значений содержания индия. ϑ — угол между c -осью и нормалью к поверхности [938]

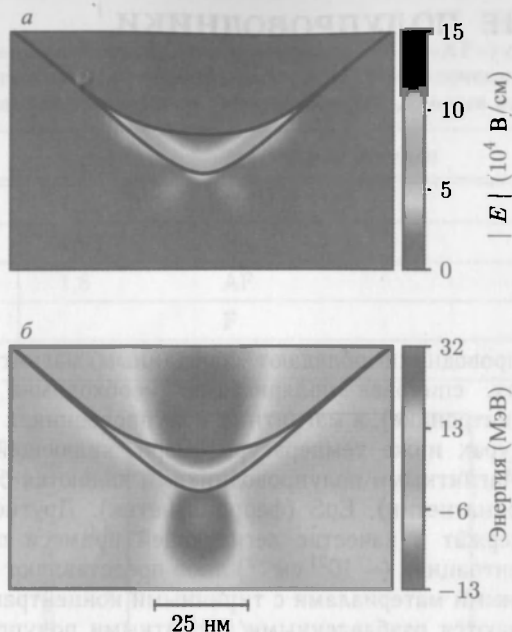


Рис. 14.15. *a* — электрическое поле и *б* — дополнительный ограничивающий потенциал для электронов, обусловленный пьезоэлектрическими зарядами в напряженной $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ квантовой проволоке [930], с разрешения ©1994 APS



Рис. 14.16. *a* — пьезоэлектрические заряды и *б* — результирующий кулоновский потенциал в InAs/GaAs квантовой точке с базовой длиной $b = 12$ нм. *a* — изоповерхности, отвечающие объемным зарядам $\pm 0,3e\text{ нм}^{-3}$. *б* — изоповерхности для кулоновского потенциала ± 30 МэВ в поперечном сечении квантовых точек, сделанного несколько выше смачивающего слоя, при различных увеличениях. Увеличение в (*г*) больше, чем в (*б*). Граница InAs/GaAs видна в (*г*) за счет действия зарядов изображения. Части (*a*) и (*б*) перепечатаны из [288], с разрешения ©1995 APS

потенциал имеет квадрупольный характер, и, следовательно, уменьшает симметрию QD (до C_{2v}) [288]¹⁾. Пьезоэлектрические эффекты особенно важны в вюртцитных наноструктурах [940].

¹⁾ Распределение напряжений имеет C_{2v} симметрию для пирамид с квадратным основанием из материалов со структурой цинковой обманки. Энергетические уровни и волновые функции более чувствительны к пьезоэлектрическим эффектам, чем к простой асимметрии напряжений [883, 884].

15 МАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

15.1. Введение

Магнитные полупроводники обладают спонтанным магнитным порядком. Как и в ферромагнетиках, спиновая поляризация, необходимая в так называемой спин-электронике (спинтронике), в магнитных полупроводниках может существовать только при температурах ниже температуры Кюри, являющейся характеристикой данного материала. Магнитными полупроводниками являются бинарные соединения типа EuTe (антиферромагнетик), EuS (ферромагнетик). Другие классы магнитных полупроводников содержат в качестве легирующей примеси парамагнитные ионы в значительных концентрациях ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) либо представляют собой соответствующие сплавы с магнитными материалами с типичными концентрациями $x \geq 0,1\%$. Такие материалы называются разбавленными магнитными полупроводниками (DMS). Введение магнитных атомов приводит, прежде всего, к обычным сплавным эффектам, таким как изменения решеточных констант, концентрации носителей заряда и ширины запрещенной зоны. Состояние работ в этой области на середину 80-х годов можно найти в обзорной статье [941], посвященной в основном DMS-материалам II–VI. Обзор работ по III–V магнитным материалам для спинтроники, главным образом GaAs:Mg , можно найти в [942]. В обзоре 2003 года [943] рассматриваются широкозонные магнитные полупроводники.

15.2. Магнитные полупроводники

В магнитных полупроводниках одна из подрешеток заполнена парамагнитными ионами. Первыми двумя исследованными ферромагнитными материалами были SrB_2O_3 [944] в 1960 году и EuO [945] годом позже. Моноксид европия имеет ионный $\text{Eu}^{2+}\text{O}^{2-}$ характер, так что электронная конфигурация европия — $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^0$ и кислорода — $1s^2 2s^2 2p^6$. Отдельные свойства халькогенидов европия [946] приведены в табл. 15.1.

EuO может быть представлен как гейзенберговский ферромагнетик с доминирующим взаимодействием между ближайшими и следующими за ближайшими атомами Eu-Eu [947]. Гейзенберговские параметры обмена между этими четырьмя компонентами J_1 и J_2 показаны на рис. 15.1. Взаимодействие ближайших соседей J_1 возбуждает 4f-электрон в зону 5d, после чего, подвергаясь обменному взаимодействию с 4f-спинами у ближайших соседей, они возвращаются в исходное состояние. Этот механизм в общем случае приводит к ферромагнитному обмену. Взаимодействие с соседями, следующими за ближайшим J_2 , дает слабый ферромагнетик (EuO) либо антиферромагнетики (EuS , EuSe , EuTe). В процессах суперобмена электроны переходят от анионных p -состояний к 5d-состояниям Eu^{2+} катионов, что обеспечивает антиферромагнитное спаривание.

Таблица 15.1

Основные параметры Eu-халькогенидов. «F» («AF») обозначает ферромагнитное (антиферромагнитное) упорядочение. T_N (T_C) обозначает температуру Нееля (Кюри). Данные из [948]

Материал	E_g (эВ)	Магнитный порядок	T_N , T_C (K)
EuO	1,12	F	69,3
EuS	1,65	F	16,6
EuSe	1,8	AF	4,6
		F	2,8
EuTe	2,00	AF	9,6

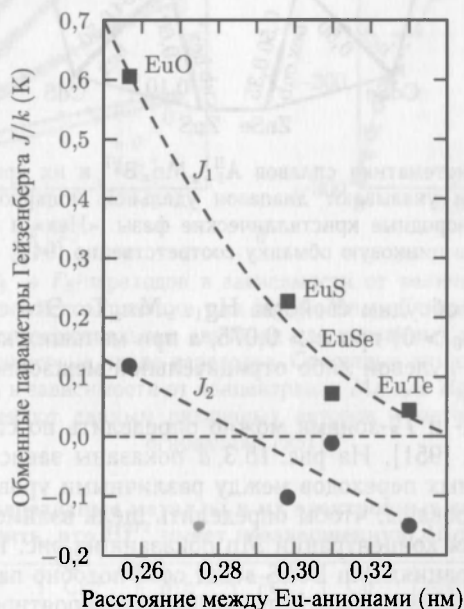


Рис. 15.1. Обменные параметры Гейзенберга между ближайшими (J_1 , квадратики) и следующим за ближайшим (J_2 , кружочки) в единицах $J_{1,2}/k_B$ для халькогенидов европия в зависимости от расстояния между Eu-анионами. Штриховые линии — огибающие [948]

15.3. Разбавленные магнитные полупроводники

В табл. 15.2 приведены данные об электронных конфигурациях атомов переходных металлов. 3d-переходные металлы используются, как правило, в качестве магнитных примесей в DMS благодаря своей частично заполненной 3d-оболочке. Следуя правилу Хунда, спины пяти первых электронов в 3d-оболочке выстраиваются параллельно, оставляя ее полузаполненной, что позволяет электронам двигаться в реальном пространстве. Следовательно, эти атомы имеют большие спиновый и магнитный моменты. Так у Mn $S = 5/2$. Большинство переходных металлов имеет $4s^2$ электронную конфигурацию, что делает их изовалентными в II–VI соединениях. Заметим, что у Zn 3d-оболочка полностью заполнена и, следовательно, у него результирующий спин отсутствует. На рис. 15.2 представлены кристаллические свойства

образующих DMS сплавов Mn с материалами II группы (Se, S, Te, O) [949] (DMS с Se, S и Te обсуждаются в [950]).

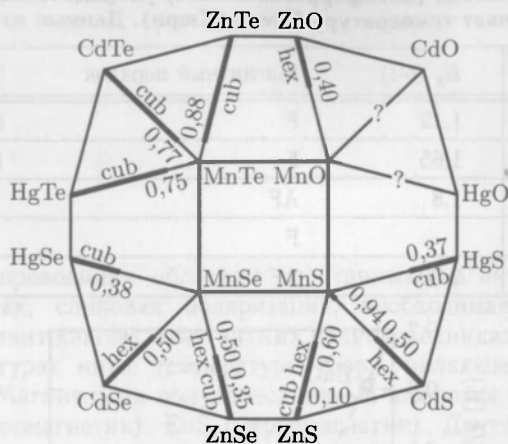


Рис. 15.2. Графическая систематика сплавов $A_{1-x}^{II}Mn_x^{VI}$ и их кристаллических структур. Сплошные жирные линии указывают диапазон удельной молярной концентрации x , при котором формируются однородные кристаллические фазы. «Hex» и «cub» означают вюрцит и цинковую обманку соответственно [949]

В качестве примера обсудим свойства $Hg_{1-x}Mn_xTe$. Это сплав — полупроводник (положительная щель $\epsilon_0 > 0$) при $x > 0,075$, а при меньших концентрациях Mn (см. рис. 6.29) — материал с нулевой либо отрицательной межзонной щелью (пересекающиеся зоны) $\epsilon_0 < 0$.

Переходы между Γ_6 - и Γ_8 -зонами можно определить по спектрам магнитопоглощения в ИК-диапазоне [951]. На рис. 15.3, а показаны зависимости от магнитного поля энергии электронных переходов между различными уровнями Ландау, которые могут быть экстраполированы, чтобы определить щель взаимодействия. Щель взаимодействия как функция концентрации Mn показана на рис. 15.3, б.

При малых концентрациях Mn DMS ведет себя подобно парамагнитному материалу. При повышении концентрации Mn повышается вероятность непосредственного соседства двух атомов Mn друг с другом и осуществления так называемого суперобменного взаимодействия между ними (см. уравнение (3.196)). При некоторой критической концентрации x_c размер образующегося при этом кластера становится сравнимым с размером всего образца. Если это взаимодействие охватывает первых, вторых и третьих соседей, что необходимо учитывать в материалах с гранецентрированной решеткой, соответствующие критические концентрации равны: $x_c = 0,195$, $0,136$ и $0,061$ [952].

При взаимодействии только ближайших атомов Mn в таких DMS как (Zn, Cd, Hg) $Mn(S, Se, Te)$, они оказываются антиферромагнитными¹⁾, т. е. с антипараллельной ориентацией ближайших спинов. При нарушении антиферромагнитного дальнего порядка в гранецентрированных кристаллах формируются антиферромагнитные спиновые стекла. Критическая температура перехода T_c между парамагнитной фазой и фазой спинового стекла в $Hg_{1-x}Mn_xTe$ показана на рис. 15.4.

¹⁾ Такой суперобмен приводит к антиферромагнитному взаимодействию при углах связей, «близких» к 180° .

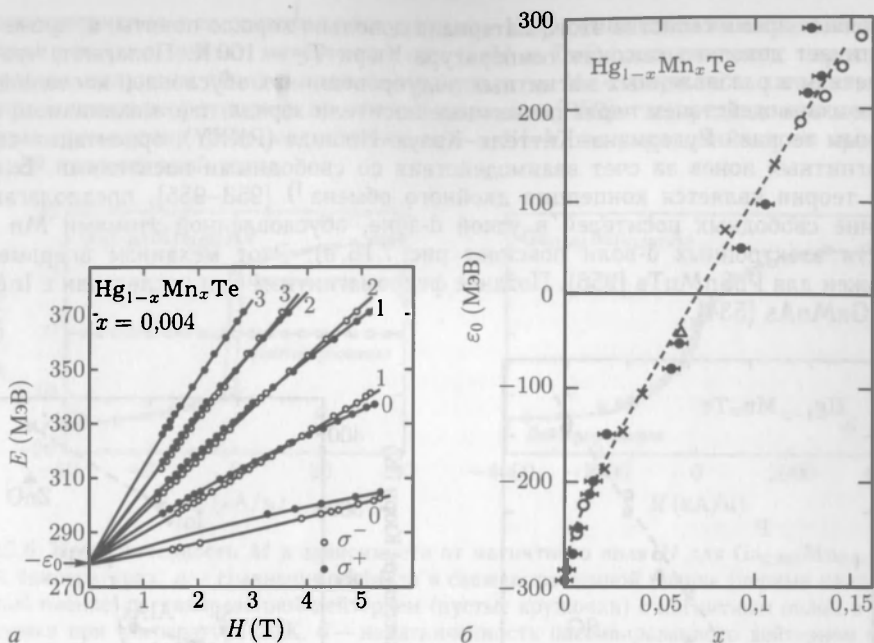


Рис. 15.3. a — энергии $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ -переходов в зависимости от величины магнитного поля для двух указанных направлений поляризации для $\text{Hg}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{Te}$ при $T = 2$ К. Графически символами приведены экспериментальные значения для указанных двух направлений поляризации. Числа означают квантовые числа переходов. Сплошные линии — согласованная теория. b — щель взаимодействия в зависимости от концентрации Мп для $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при $T = 4,2$ К. Различные символы отвечают данным различных авторов и методов. Штриховая линия — теория, огибающая [951]

Таблица 15.2

3d, 4d и 5d переходные металлы и их электронные конфигурации.
Следует заметить, что Hf^{72} имеет незавершенную 4f-оболочку с $4f^{14}$

Sc^{21}	Ti^{22}	V^{23}	Cr^{24}	Mn^{25}	Fe^{26}	Co^{27}	Ni^{28}	Cu^{29}	Zn^{30}
3d	3d ²	3d ³	3d ⁵	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ¹⁰	3d ¹⁰
4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s ²	4s	4s ²
Y^{39}	Zr^{40}	Nb^{41}	Mo^{42}	Tc^{43}	Ru^{44}	Rh^{45}	Pd^{46}	Ag^{47}	Cd^{48}
4d	4d ²	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁸	4d ¹⁰	4d ¹⁰
5s ²	5s ²	5s	5s	5s	5s	5s	—	5s	5s ²
La^{57}	Hf^{72}	Ta^{73}	W^{74}	Re^{75}	Os^{76}	Ir^{77}	Pt^{78}	Au^{79}	Hg^{80}
5d	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁹	5d ¹⁰	5d ¹⁰
6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s ²	6s	6s	6s ²

В полупроводниках типа III–V атомы 3d переходных металлов являются акцепторами, когда замещают в решетке узлы элемента III группы, как, например, в довольно подробно исследованном $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Этот материал в дальнейшем будет использован при обсуждении специфических свойств магнитных полупроводников.

В настоящее время свойства этого материала довольно хорошо поняты, а, кроме того, его отличает довольно высокая температура Кюри $T_C = 160$ К. Полагают, что ферромагнетизм в разбавленных магнитных полупроводниках обусловлен косвенным обменным взаимодействием через подвижные носители заряда, т. е. механизмом, предложенным теорией Рудермана–Киттеля–Кауза–Июшида (РКККИ), ориентации спинов парамагнитных ионов за счет взаимодействия со свободными носителями. Близкой к этой теории является концепция двойного обмена¹⁾ [953–955], предполагающая движение свободных носителей в узкой d-зоне, обусловленной атомами Мп (особенности электронных d-волн поясняет рис. 7.16, в). Этот механизм впервые был предложен для PbSnMnTe [956]. Позднее ферромагнетизм был исследован в InMnAs [958], GaMnAs [534].

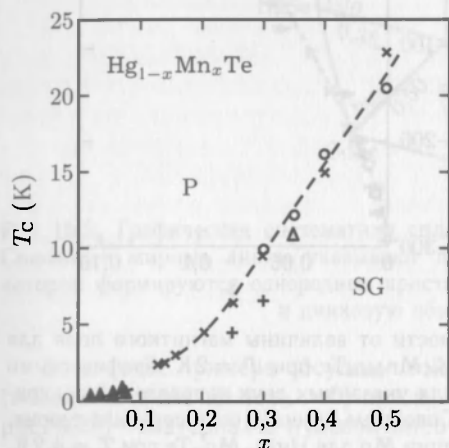


Рис. 15.4. Магнитная фазовая диаграмма $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. «P» («SC») означают парамагнитную фазу и фазу спинового стекла. Различные символы соответствуют данным различных авторов и методов. Штриховая линия — огибающая [951]

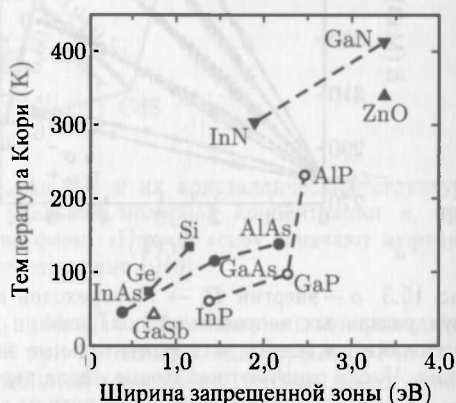


Рис. 15.5. Расчетные значения температуры Кюри T_C для различных полупроводников р-типа. Все материалы содержат 5 % Мп, расположенных в катионных узлах решетки. Дырочная концентрация $p = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Значения T_C взяты из работы [955]

В (In, Ga) MnAs ион Мп (спин вверх) поляризует окружающий дырочный газ (спин вниз), поставляемый тем же Мп, действующим как акцептор, что уменьшает энергию связи всей системы. Взаимодействие

$$H = -\beta N_0 x S s \quad (15.1)$$

между электронами d-оболочки Мп ($S = 5/2$) и р-подобными свободными дырками ($S = 1/2$) облегчено р-d-гибридизацией состояний Мп. N_0 в (15.1) означает концентрацию катионных узлов. Взаимодействие через электроны значительно слабее (коэффициент связи α). Дырки взаимодействуют со следующим ионом Мп и поляризуют его (спин вверх), что и приводит к ферромагнитному упорядочению. Наблюдаемый гистерезис (рис. 15.6, а) подтверждает ферромагнитные свойства. В отсутствие носителей тока такого взаимодействия не происходит и материал остается только парамагнитным. Теоретические результаты расчета температур Кюри для различных полупроводников р-типа показаны на рис. 15.5. Ясно, что продолжают

¹⁾ Эту модель также называют моделью Зенера.

поиски материалов с высокими температурами Кюри (значительно выше комнатной), и в таких широкозонных материалах как GaN и ZnO, легированных переходными металлами, получены обнадеживающие результаты. Мп-содержащие халькопиритные полупроводники теоретически проанализированы в [959], где предсказаны менее стабильные проявления ферромагнетизма, чем в III-V полупроводниках со сравнимой шириной запрещенной зоны.

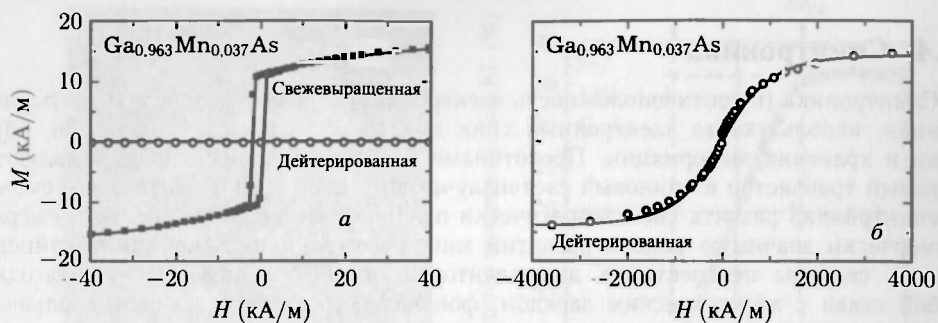


Рис. 15.6. Намагниченность M в зависимости от магнитного поля H для $\text{Ga}_{0.963}\text{Mn}_{0.037}\text{As}$ при малых температурах. *a* — сравнение эффекта в свежеразращенной пленке (черные квадратики) и тонкой пленке, пассивированной дейтерием (пустые кружочки) с магнитным полем в плоскости пленки при температуре 20 К. *б* — намагниченность пассивированного дейтерием образца при $T = 2\text{ K}$ в области больших магнитных полей. Сплошная линия — функция Бриллюэна для $g = 2$ и $S = 5/2$ [961]

Плотность носителей и магнитные свойства DMS могут контролироваться в областях пространственного заряда (см. раздел 20.2.2), как это продемонстрировано в [960]. На рис. 15.6 показаны результаты магнитных измерений в только что выращенной пленке GaMnAs, проявляющей ферромагнетизм и теряющей его после пассивации водородом (дейтерием). Дейтерий вводился в концентрациях, сравнимых с концентрацией Мп, и, вероятно, в антисвязывающей конфигурации (образуя комплекс H-As:Mn) и компенсирующий дырочный газ от Мп (см. раздел 7.8). Низкотемпературная проводимость при этом падает на девять порядков величины [961]. Оптимальная концентрация Мп для ферромагнетизма $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ примерно равна $x = 0,05$. При меньших концентрациях Мп плотность дырок оказывается слишком

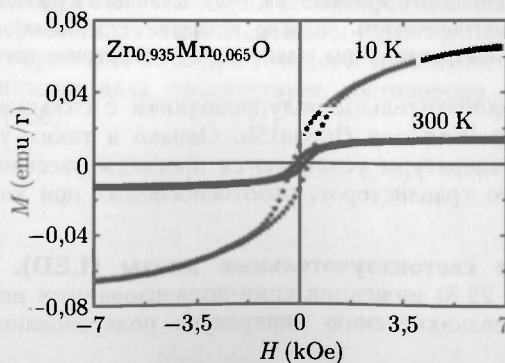


Рис. 15.7. Намагниченность M в зависимости от магнитного поля H для $\text{Zn}_{0.935}\text{Mn}_{0.065}\text{O}$ тонкой пленки при $T = 10$ и 300 К. Гистерезис имеется при обеих температурах

малой и температура Кюри падает. При больших концентрациях Мп структурное совершенство деградирует (происходит распад на GaAs и MnAs¹⁾). Магнитный гистерезис был найден в п-проводящем ZnO, легированном почти компенсированным Мп [962–963] (рис. 15.7). Этот материал, механизм обменного взаимодействия в котором еще обсуждается, интересен относительной малостью в нем спин-орбитального взаимодействия.

15.4. Спинтроника

Спинтроника (в противоположность электронике) — развивающаяся область электроники, использующая электронный спин вместо его заряда для передачи, обработки и хранения информации. Прототипами соответствующих приборов являются спиновый транзистор и спиновый светоизлучающий диод (LED). Интересно, сможет ли спинтроника развить свои теоретически предполагаемые возможности и сыграть коммерчески значимую роль в развитии микроэлектроники. В принципе спиновая степень свободы перспективна для квантовой обработки информации благодаря слабой связи с электрическим зарядом, фононами и соответствующему большому времени расфазировки.

15.4.1. Спиновый транзистор. В этом приборе (рис. 15.8) (об обычных транзисторах см. гл. 23) спинполяризованные электроны инжектируются из контакта 1, переносятся через канал и детектируются контактом 2. В процессе транспорта спин вращается (оптимально на π), так что электроны не могут войти в контакт 2, имеющий ту же намагниченность, что и контакт 1. Вращение спина в канале происходит за счет спин-орбитального взаимодействия в электрическом поле под затворным контактом в результате чисто релятивистского эффекта Рашбы [964]. В качестве

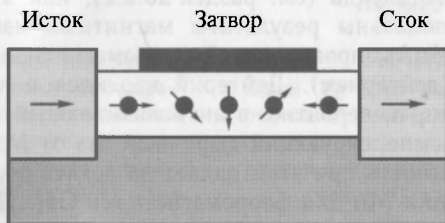


Рис. 15.8. Схема работы спинового транзистора, предложенного в работе [966]. Исток и сток — ферромагнетики (их намагниченность условно показана стрелками). В канале происходит перенос электронов с поворотом спина, зависящим от электрического поля под затвором

материала канала предпочтительны полупроводники с сильным спин-орбитальным взаимодействием, типа InAs или (In,Ga)Sb. Однако в таких узкозонных полупроводниках с ростом температуры усиливаются процессы рассеяния спина [965], что затрудняет реализацию транзисторов, работоспособных при комнатных температурах.

15.4.2. Спиновые светоизлучательные диоды (LED). В спиновых LED (о LED см. в разделе 22.3) инжекция спин-поляризованных носителей в активную область приводит к возникновению циркулярно поляризованной люминесценции.

¹⁾ MnAs является ферромагнитным материалом. Образование кластеров MnAs хотя и создает определенные ферромагнитные свойства, но, в целом, не способствует адекватной работе DMS.

При этом управление спином носителей может быть достигнуто с помощью слоя полумагнитного полупроводника, выращенного над активным слоем, либо за счет спиновой инжекции из ферромагнитного металла внутри полупроводника (о переходах металл–полупроводник см. раздел 20.2), как это показано на рис. 15.9, *а* для границы раздела Fe/AlGaAs.

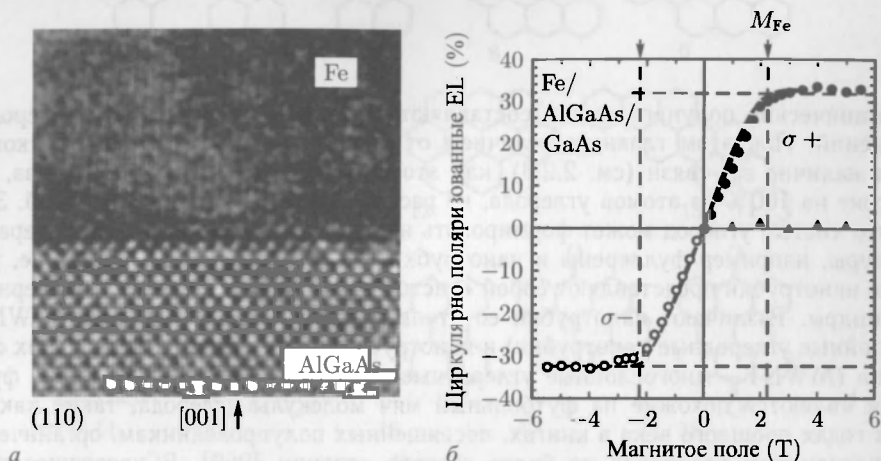


Рис. 15.9. *а* — фотография в просвечивающем электронном микроскопе (110) поперечного сечения границы раздела Fe/AlGaAs спинного LED. Вертикальные линии в Fe принадлежат (110) плоскостям с расстоянием 0,203 нм между ними. *б* — зависимость отношения циркулярно поляризованных световых потоков I_{σ} при $T = 4,5$ К (15.2) (заполненные и пустые кружки) и перпендикулярная компонента намагниченности Fe-пленки (штриховая линия, масштабированная на максимум P_{σ}), воспроизведено из [968], с разрешения MRS Bulletin

В идеале спин-поляризованные электроны из ферромагнитного металла туннелируют в полупроводник и переносятся в область рекомбинации, где и возникает циркулярно поляризованное излучение (рис. 11.22, *б*). Степень циркулярной поляризации равна

$$P_{\sigma} = \frac{I_{\sigma+} - I_{\sigma-}}{I_{\sigma+} + I_{\sigma-}}, \quad (15.2)$$

где $I_{\sigma\pm}$ — интенсивности соответствующих поляризаций. Степень поляризации зависит от намагниченности металла. При насыщении намагниченности Fe максимум поляризации составляет примерно 30 % при $T = 1,5$ К (рис. 15.9, *б*) [967]. По-видимому, неидеальность границы раздела препятствует достижению 100 % эффективности спиновой инжекции [968].

16 ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Органические полупроводники составляют довольно широкий класс углеродных соединений. При этом главным отличием от неорганических полупроводников является наличие sp^2 -связи (см. 2.2.3), как это присутствует в графите. Алмаз, хотя и состоит на 100% из атомов углерода, не рассматривается как органический. Заметим, что чистый углерод может формировать на основе sp^2 -связей весьма интересные структуры, например фуллерены и нанотрубки (см. раздел 17.2). В принципе, углеродные нанотрубки представляют собой «листы» графена (см. раздел 17.1), свернутые в цилиндры. Различают нанотрубки со стенкой из одного слоя графена (SWNT — однослойные углеродные нанотрубки) и нанотрубки со стенками из нескольких слоев графена (MWNT — многослойные углеродные нанотрубки). В свою очередь, фуллеренами являются похожие на футбольный мяч молекулы углерода, такие как C_{60} . В 80-х годах прошлого века в книгах, посвященных полупроводникам, органическим полупроводникам уделялось не более десятка страниц [969]. В настоящее время имеется уже несколько доступных учебников, например [970, 971], в которых тема настоящего раздела освещена значительно подробнее.

16.1. Материалы

16.1.1. Малые органические молекулы, полимеры. Прототипом органических молекул является молекула бензола с кольцевой структурой (рис. 2.8).

Имеется большое число органических полупроводниковых молекул, отличающихся числом бензольных колец (рис. 16.1), замещением атомов углерода атомами азота или серы (рис. 16.2, а, б), полимеризацией (рис. 16.2, в) либо замещением атомов водорода боковыми группами (рис. 16.2, г). Так как PPV нерастворим, используются его производные, такие как MEN-PPV ¹⁾ [972], который растворяется в органических растворителях. Замещение в молекуле бензола одного углеродного атома на азот (пиридин) отвечает добавлению в кольцо дополнительного электрона. Важнейшие строительные блоки органических молекул показаны на рис. 16.3.

16.1.2. Органические полупроводниковые кристаллы. Малые органические молекулы могут кристаллизоваться в твердое состояние, так называемые органические молекулярные кристаллы (ОМК), за счет взаимодействия Ван-дер-Ваальса. На рис. 16.4, а показана в качестве примера моноклинная элементарная ячейка кристалла антрацена [973]. На рис. 16.4, б показаны также кристаллы тетрацена и пентацена со структурой слоев в виде «елочки». Сравнение единичных ячеек кристаллов олигоцена дано в табл. 16.1.

Выращивание кристаллов ОМУС осуществляется самыми различными методами, а именно: сублимация, методы Бриджмена и Чохральского [974, 975], осаждение из газовой фазы [976, 977] или из раствора [978, 979]. Органические молекулярные монокристаллы демонстрируют собственные (присущие) физические свойства.

¹⁾ 2-этокси,5-(2'-этил-гексилокси)-1,4-фенил винилен.

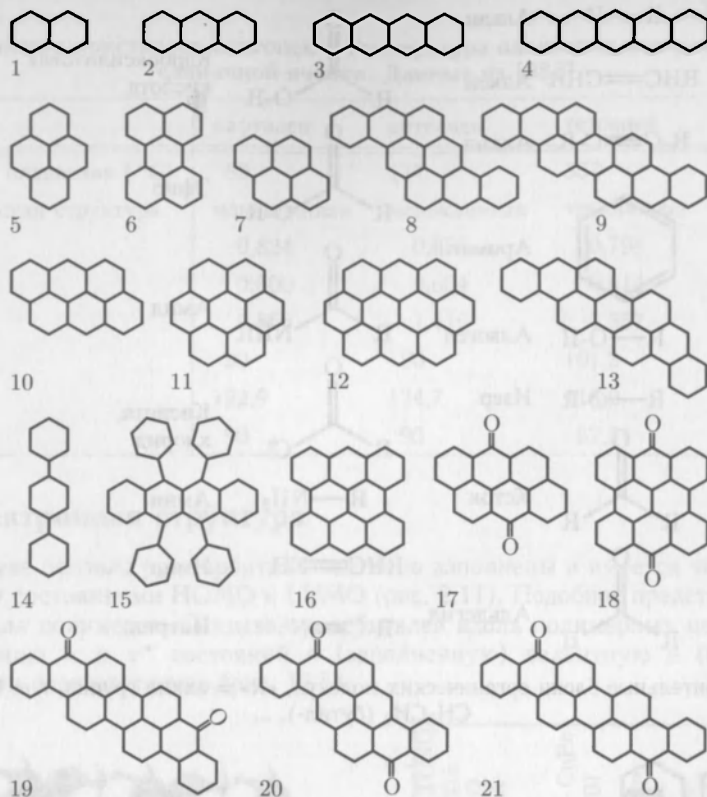


Рис. 16.1. Различные органические соединения: 1 — нафталин, 2 — антрацен, 3 — тетрацен, 4 — пентацен, 5 — пирен, 6 — перилен, 7 — крисен, 8 — пирантрен, 9 — изовиолантрен, 10 — антатрен, 11 — коронен, 12 — овален, 13 — виолонтрен, 14 — р-терфинил, 15 — рубен, 16 — m-динафтатрен, 17 — антатрен, 18 — m-динафтатрон, 19 — виолантрон, 20 — пирантрон, 21 — изовиолантрон

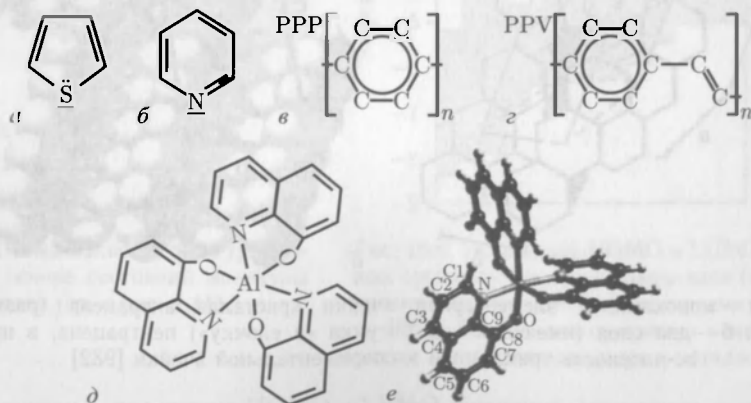


Рис. 16.2. Органические соединения: тиофен (а), пиридин (б), поли-(р-финил) (в), поли-(р-финилвинил) (з), Alq3 (три-(8-гидроксиквинолат)-алюминий) (д) и трехмерный образ молекулы Alq3 (е). Часть (е) перепечатана из [980], с разрешения ©1998 AIP



Рис. 16.3. Строительные блоки органических молекул, «R» = алкил группа, т.е. CH_3 (метил-), CH_3CH_2 (бутил-), ...

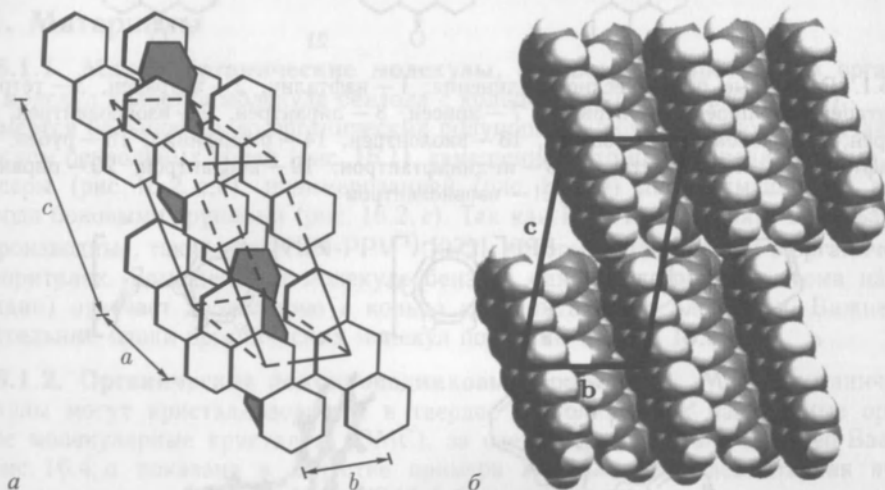


Рис. 16.4. а — моноклинная элементарная ячейка кристалла антрацена (размеры даны в табл. 16.1). б — два слоя (имеющих вид рисунка «в елочку») пентрацена, в проекции на bc -плоскость триклинной экспериментальной ячейки [982]

Практическое использование органических полупроводников включает в себя тонкие пленки, например, в светоизлучающих диодах LED, OLED, (раздел 22.3.7) и транзисторы (OFET) (раздел 23.6.3). Тонкие пленки из органических молекул, как правило, разупорядочены, и их функциональные параметры существенно ниже, чем у OMS.

Таблица 16.1

Свойства кристаллов олигоцена. Температура плавления и параметры единичной ячейки. Данные из [983]

Параметр	нафтаден	антрацен	тетрацен	пентацен
Температура плавления (°C)	80	217	357	>300
Кристаллическая структура	моноклинная	моноклинная	триклинная	триклинная
a (нм)	0,824	0,856	0,798	0,793
b (нм)	0,600	0,604	0,614	0,614
c (нм)	0,866	1,116	1,357	1,603
α (°)	90	90	101,3	101,9
β (°)	122,9	124,7	113,2	112,6
γ (°)	90	90	87,5	85,8

16.2. Электронная структура

В молекуле бензола p_z — орбитали частично заполнены и имеется энергетическая щель между состояниями HOMO и LUMO (рис. 2.11). Подобное представление справедливо и для полимеров. Связывание орбиталей вдоль полимерных цепей приводит к расплыванию π и π^* состояний в (заполненную) валентную и (пустую) зону проводимости соответственно (рис. 16.5).

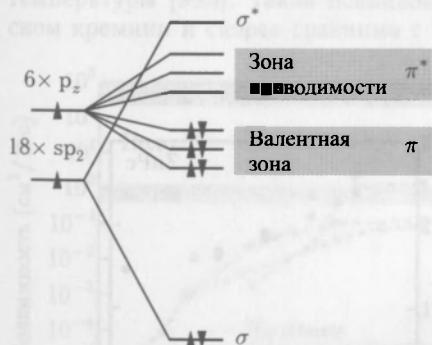


Рис. 16.5. Схема зонной структуры полимера на основе состояний молекулы бензола (ср. с рис. 2.11)

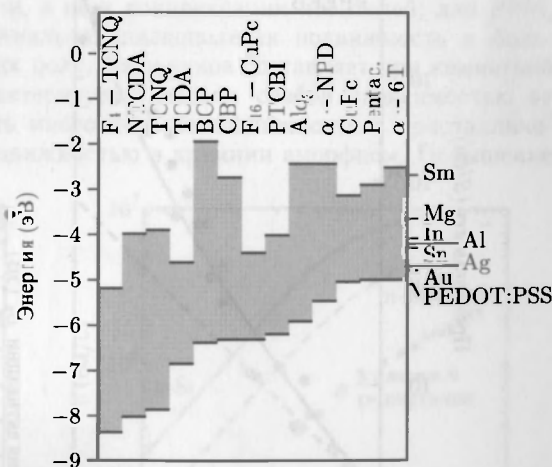


Рис. 16.6. Положение HOMO и LUMO для различных органических полупроводников (относительно уровня вакуума $E = 0$ эВ) построено по значениям из [983]. Справа для сравнения показаны работы выхода некоторых металлов

Энергетическое положение HOMO и LUMO состояний относительно уровня вакуума различных органических полупроводников показано на рис. 16.6 (ср. с рис. 11.14 для неорганических полупроводников). HOMO также называют энергией ионизации (IE), а LUMO — электронным средством. Слоистые органические полупроводниковые

гетероструктуры используются для формирования локальных областей повышенной рекомбинации (рекомбинационные слои, блокирующие слои для электронов (EBL) или дырок (PBL)). Они также используются для создания инжектирующих и экстрагирующих носители контактов, в том числе и к металлам с подходящей работой выхода в сочетании с дипольными поверхностными слоями. Более детально инжекционные и экстрагирующие контакты к органическим полупроводникам обсуждаются в разделе 20.2.7.

16.3. Легирование

Легирование органических полупроводников может быть достигнуто

- частичным окислением или укорочением органических молекул,
- замещением атомов в органических молекулах,
- введением легирующих молекул в основную матрицу вещества.

Систематический сдвиг уровня Ферми с повышением концентрации примесей наблюдался в [985]. Проводимость при этом, как правило, возрастала сверхлинейно (рис. 16.7, *а*), что в деталях обсуждается в [986]. Хотя подвижность носителей остается неизменной, энергия термоактивации E_a носителей уменьшается с ростом легирования (рис. 16.7, *б*) за счет электростатического взаимодействия [421, 987] и других эффектов, уже обсужденных в разделе 7.5.6. В пределах растворимости активационная энергия $E_{a,n}$ изменяется как

$$E_a = E_{a,0} - \beta N_D^{1/3}. \quad (16.1)$$

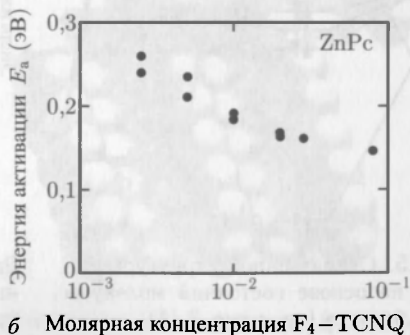
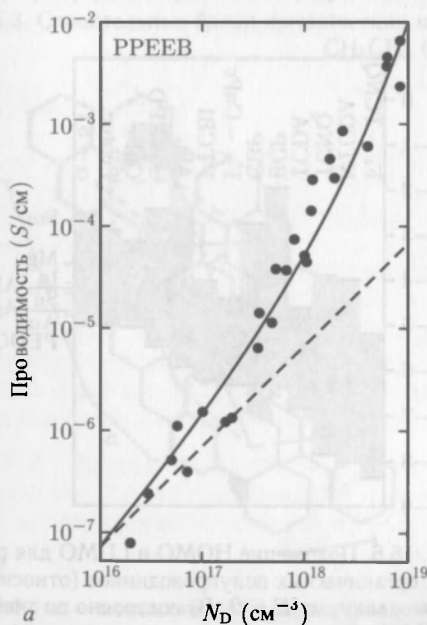


Рис. 16.7. *а* — зависимость проводимости (при 0,9 В/мк) от концентрации примеси N_D для PPEEB-пленок. Экспериментальные данные (кружки) и согласующая кривая (сплошная линия) по (16.1) с энергией активации $E_a = 0,23$ эВ и $\beta = 6,510 \cdot 10^{-8}$ эВ см ($\mu = 0,32 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). Штриховая линия — линейная зависимость проводимости от N_D [984]. *б* — энергия термоактивации носителей (дырок) в ZnPc: $F_4\text{-TCNQ}$ как функция молярной концентрации примеси [985]

16.4. Транспортные свойства

Транспорт в органических полупроводниках отличается:

- сильным поляронным эффектом,
- прыжковой проводимостью,
- малой подвижностью и малой дрейфовой скоростью насыщения.

Взаимодействие носителей заряда с деформациями решетки приводит к образованию так называемых поляронов [988]. В органических молекулах это обычно поляроны малого радиуса с сильным взаимодействием с деформациями на уровне нескольких постоянных решетки. Этот самозахват носителей в наведенную собственным зарядом поляризационную потенциальную яму существенно подавляет их дрейфовую подвижность. Два заряда могут находиться в одной поляризационной яме (биполярон), а противоположно заряженные поляроны — притягиваться (подобно экситонам). Если эти заряды локализованы в одной и той же (или в соседних) полимерных цепях, то поляроны называются внутрицепочными (межцепочными).

Различают внутреннюю электропроводность молекулы (вдоль длинной полимерной цепи) и межмолекулярную (между соседними полимерными цепочками). Последняя осуществляется по так называемому прыжковому механизму. Как правило, проводимость имеет термоактивационную температурную зависимость

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (16.2)$$

где E_a — активационная энергия порядка 1 эВ. Полагают, что этот активационный закон относится именно к подвижности, а не к концентрации носителей; для РРМ, например, $E_a = 0,48$ эВ [989]. Максимальная низкополевая подвижность в большинстве кристаллических органических полупроводников составляет при комнатной температуре около $1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и характеризуется весьма слабой зависимостью от температуры [990]. Такая подвижность много меньше подвижности в кристаллическом кремнии и скорее сравнима с подвижностью в кремнии аморфном. Повышение

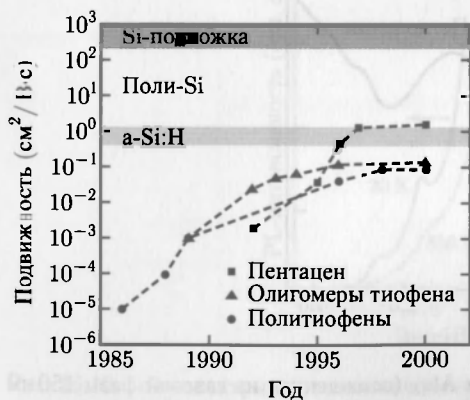


Рис. 16.8. История экспериментальных достижений в части повышения подвижности органических полупроводников

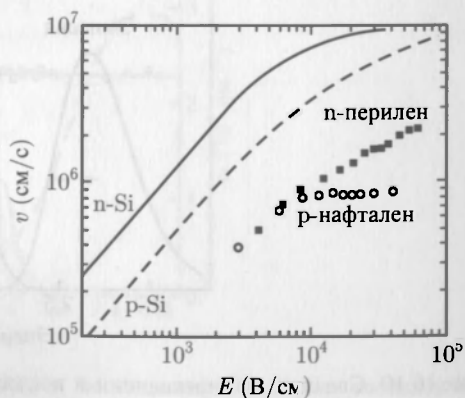


Рис. 16.9. Скорость носителей в ультратонких и высокосовершенных (п-проводящих) монокристаллах перилена при $T = 30$ К и (р-проводящих) нафтадена при $T = 4,3$ К. Для сравнения показаны скорости электронов и дырок в кремнии при комнатной температуре [975]

чистоты материала и улучшение способов его обработки позволяют повысить качество органических кристаллов (рис. 16.8). Подвижность увеличивается при низких температурах, например ниже 100 K в нафталине [991]. Полагают, что это обусловлено вымораживанием фоннных мод и переходом от прыжкового к зонному транспорту. Дрейфовая скорость при высоких полях также демонстрирует насыщение, но величина скорости насыщения даже при низких температурах значительно меньше, чем в кремнии (рис. 16.9). Аналитические модели для описания транспортных особенностей в органических полупроводниках обсуждаются в [992].

16.5. Оптические свойства

Органические молекулы могут эффективно испускать световые кванты и, следовательно, полезны для использования в излучательных приборах. В фотофизике органических материалов успешно используются термины молекулярной физики, такие как синглетные и триплетные состояния. В синглетном (триплетном) состоянии полный спин неспаренных электронов $S = 0$ ($S = 1$). Упрощенная энергетическая схема включает основное состояние S_0 , возбужденные — синглет (S_1) и триплет (T_1). Рекомбинационный переход $S_1 \rightarrow S_0$ — разрешенный, и его время жизни очень краткое. Такую люминесценцию называют «флуоресценцией».

Рекомбинация из триплетного состояния запрещена или очень медленна (фосфоресценция), например в малых органических молекулах Alq_3 время флуоресценции 12 нс [993], а триплетное время жизни — порядка 10 мкс [994]. Спектры люминесценции и поглощения Alq_3 показаны на рис. 16.10. Люминесцентный пик сдвинут в красную сторону от края поглощения в соответствии с принципом Франка–Кондона (рис. 10.20). Плотность возбужденных (пустых) состояний молекул Alq_3 показана на рис. 16.11 вместе с орбиталями четырех связывающих состояний. Низшей здесь является LUMO-орбиталь, ответственная за люминесценцию в красной области видимого спектра.

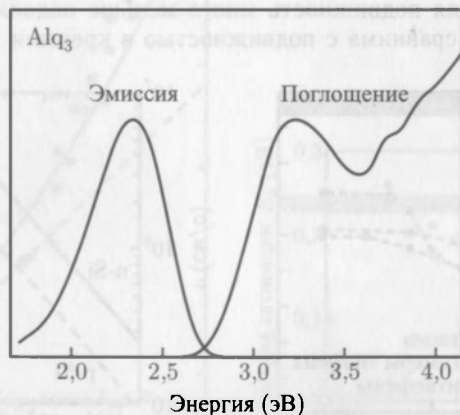


Рис. 16.10. Спектры люминесценции и поглощения Alq_3 (осажденная из газовой фазы 150 нм тонкая пленка на кварцевой подложке) при комнатной температуре [995]

На рис. 16.12, а показаны фотолюминесценция (PL) и край поглощения полимера полиитиофена. Здесь можно видеть рекомбинацию ниже ширины запрещенной зоны 2,1–2,3 эВ на экситонном уровне 1,95 эВ. Имеется также несколько фоннных реплик с расстоянием между ними 180 МэВ, соответствующим колебаниям С–С растягивающей моды. Спектр PL возбуждения (PLE) полиитиофена показывает, что

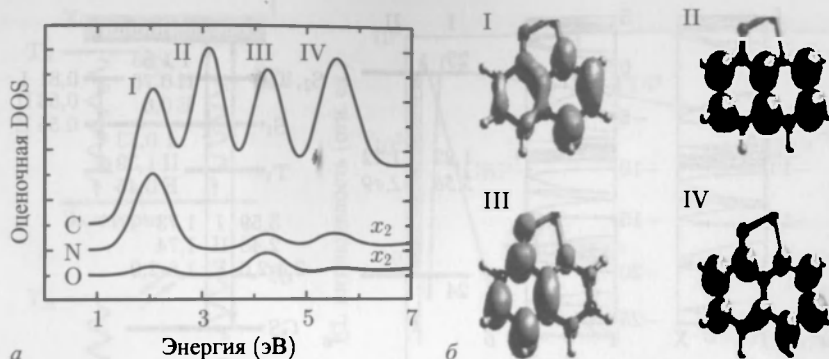


Рис. 16.11. *а* — оценочная плотность состояний (для C, N и O) для возбужденных состояний в молекуле Alq_3 . Начало оси энергий на уровне НОМО. *б* — орбитали четырех состояний, отмеченных в *а* как I–IV [980], с разрешения ©1998 AIP

PL на 1,83 эВ может возбуждаться через экситонный уровень. Теоретическая модель зонной структуры политиофена показана на рис. 16.13, *а*. Бриллюэновская зона одномерна. Ситуации I соответствует случай мономолекулярных цепочек, а ситуации II — цепочек, погруженных в среду с $\epsilon = 3$. Предсказанные значения запрещенной зоны составляют 3,6 эВ и 2,5 эВ соответственно, энергия связи экситона — 0,5 эВ. Этот экситон малого радиуса называют экситоном Френкеля. Его большая энергия связи способствует излучательной рекомбинации, так как обеспечивает стабильность экситона при комнатной температуре. С другой стороны, это нежелательно для фотовольтаических приложений, так как препятствует разделению электрона и дырки после фотопоглощения.

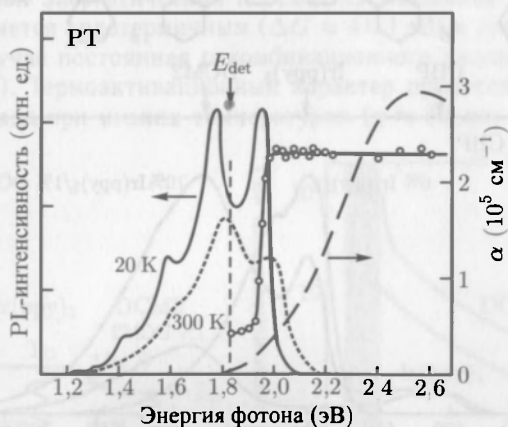


Рис. 16.12. *а* — спектры фотолюминесценции (PL) и поглощения, *б* — спектр возбуждения (PLE) фотолюминесценции (PL) политиофена $E_{\text{det}} = 1,83$ эВ [996]

Накопление носителей в «темновое» триплетное состояние ограничивает квантовую эффективность величиной 25% в простой модели [998]. Суммирование люминесценции от всех экситонных состояний может дать существенно большую эффективность, чем та, которая возможна в чистых флуоресцентных материалах (или приборах). Успешным способом повышения эффективности является добавление

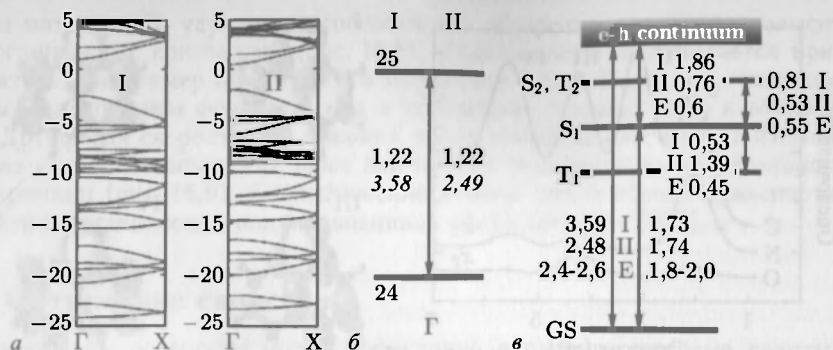


Рис. 16.13. *а* — зонная структура политиофена («I»: голая цепочка, «II»: цепочка в среде с $\epsilon = 3$), (*б* — одночастичные энергии и запрещенная зона, *в* — экситонные уровни («E»: экспериментальные значения) [997]. С разрешения ©2002 APS

фосфоресцирующих материалов. Излучательные переходы из триплетных становятся частично разрешенными, когда возбужденные синглетные и триплетные состояния перемешиваются. Это достигается в металлоорганических молекулах с атомами тяжелых металлов, обеспечивающих большее спинорбитальное взаимодействие [1001, 1002]. Наиболее известные — Ru- и Pt- и Ir-содержащие композиции, например, *fac* три(2-фенилпиридин, иридий [Ir(ppy)₃]) в 4,4'-N,N'-динарбазол-бифенил [CBP] (рис. 16.14, *а, б*) [1000]. Спектр люминесценции Ir(ppy)₃ показан на рис. 16.14, *г*.

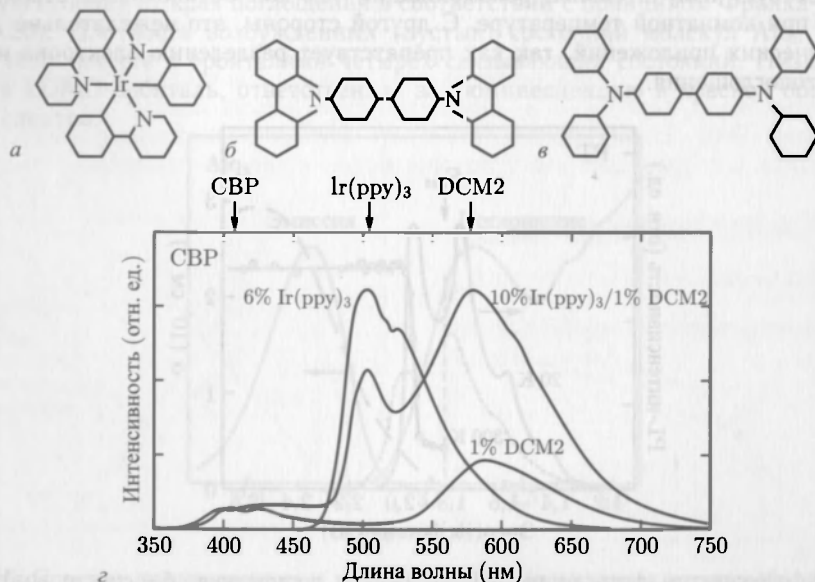


Рис. 16.14. Молекулярные структуры: Ir(ppy)₃ (*а*), CBP (*б*) и TDP (*в*) (см. в тексте). *г* — спектр электролюминесценции (при комнатной температуре) CBP:6%Ir(ppy)₃, CBP:10%Ir(ppy)₃/1%DCM2 и CBP:2%DCM2. Данные из [999, 1000]

Константа излучательного распада триплетного состояния Ir(ppy)₃ составляет примерно 800 нс. Он наблюдаем, когда энергетический переход из «гостевого» триплетного состояния экзотермичен ($\Delta G = G_G - G_H < 0$ [994], см. рис. 16.15, *а*)

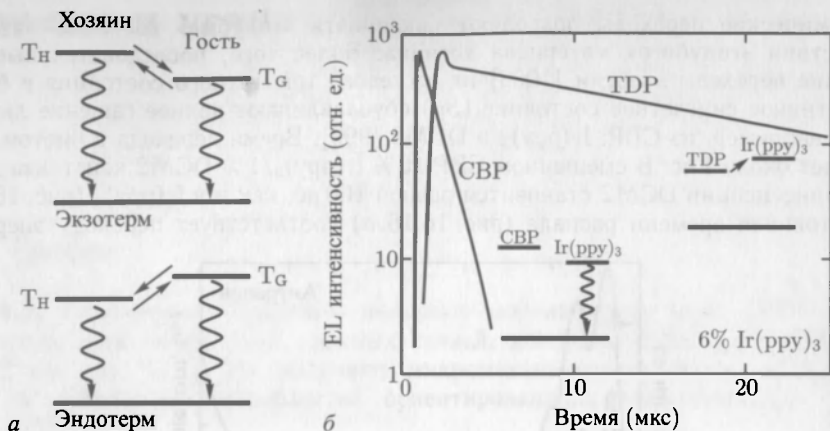


Рис. 16.15. *а* — схематическая диаграмма термов триплетных состояний материалов «хозяина» (T_H) и «гостя» (T_G). Прямые стрелки показывают переход энергии между триплетными состояниями; извилистые — излучательный переход в синглетное основное состояние. *б* — электролюминесцентные переходы (при комнатной температуре, детектированные в диапазоне 500–560 нм (ср. с рис. 16.14, *б*)) в CBP:6%Ir(ppy)₃ ($\tau \approx 1$ мкс) и TDP:6%Ir(ppy)₃ ($\tau \approx 15$ мкс). На врезке — схема термов со стрелками, указывающими на барьер, ограничивающий темп рекомбинации (данные из [994])

и краток по времени. Для CBP: Ir(ppy)₃ (рис. 16.15, *б*) $\Delta G \approx -0,2$ эВ. Актуальный обратный переход из Ir(ppy)₃ в CBP кажется ответственным за определенную потерю эффективности и уменьшение времени жизни фосфоресценции от 800 нс до 400 нс. В случае N,N'-дифенил-N,N'-би(3-метилфенил)-[1,1'-бифенил-4,4'-диамин [TDP] (рис. 16.14, *в*) тройной энергетический переход из «хозяина» в фосфоресцирующий Ir(ppy)₃ «гостя» является эндотермичным ($\Delta G \approx +0,1$ эВ) и лимитирует темп перехода [994]. В этом случае постоянная рекомбинационного распада Ir(ppy)₃ составляет 15 мкс (рис. 16.15, *б*). Термоактивационный характер процесса подтверждает увеличение времени распада при низких температурах ($\tau \approx 80$ мкс при $T = 200$ K) [994].

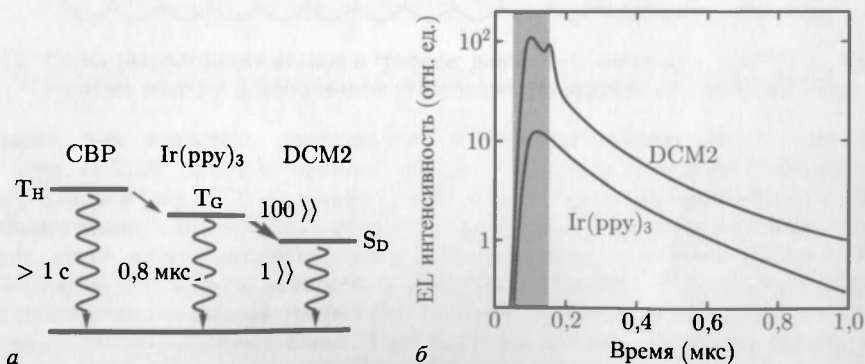


Рис. 16.16. *а* — схема термов CBP:Ir(ppy)₃/DCM2 с переходом энергии и возможными излучательными рекомбинациями (ср. с рис. 16.14) с указанием соответствующих временных констант, ограничивающих темп; переход указан жирной стрелкой. *б* — электролюминесцентные переходы в Ir(ppy)₃ после воздействия возбуждающего импульса длительностью 100 нс (серый прямоугольник) и DCM2-люминесценция из CBP:10% Ir(ppy)₃/DCM2. Данные из [999]

Эндотермические переходы позволяют накачивать «голубые» гостевые материалы в отсутствие «голубого» материала хозяина. Более того, последовательные ферестеревские переходы энергии [1003] из гостевого триплетного состояния в быстрое и эффективное синглетное состояние (S_D) обуславливают полное гашение люминесценции, например, из СВР: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ в DCM2 [999]. Время перехода в чистом DCM2 составляет около 1 нс. В смешанном СВР:10 % $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ /1 % DCM2 константа затухания люминесценции DCM2 становится равной 100 нс, как и в $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (рис. 16.16, б). Эта постоянная времени распада (рис. 16.16, а) соответствует переходу энергии из

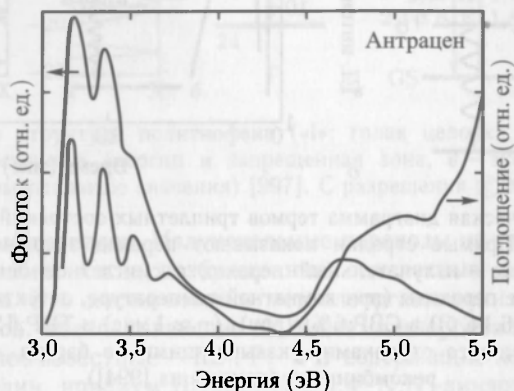


Рис. 16.17. Спектры фотопроводимости и поглощения антрацена

обедняемого триплетного состояния $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ в DCM2 и значительно меньше, чем излучательное время жизни в чистом $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Фотопроводимость органических полупроводников, как правило, связана с их спектром поглощения, как показано на рис. 16.17.

17 ГРАФЕН И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

17.1. Графен

17.1.1. Структура. Графеном называют моноатомный слой атомов углерода с гексагональной симметрией атомных связей, длина которых составляет $d_{C-C} = 0,142$ нм (рис. 17.1). Их получают микромеханическим скалыванием (отслоением) из небольших мезообластей ориентированного пиролитического графита [1004, 1005].

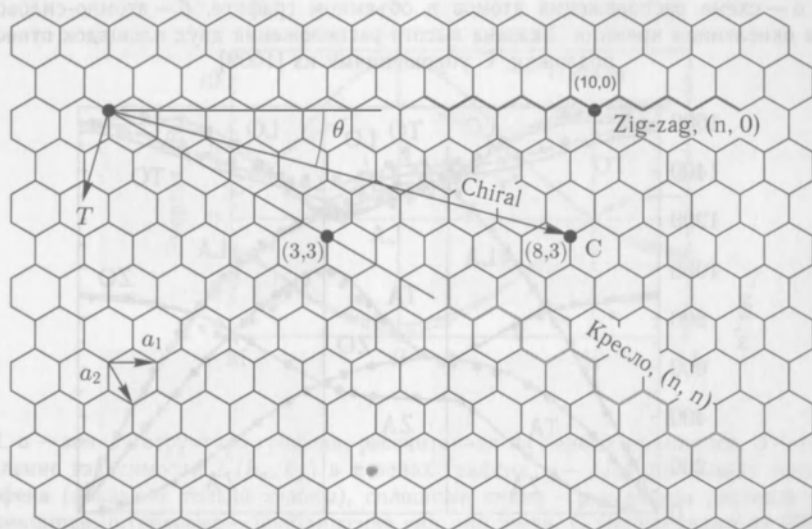


Рис. 17.1. Схема расположения атомов в графене; длина C-C связи $d_{C-C} = 0,142$ нм. Показаны главные векторы формирования углеродных нанотрубок (см. раздел 17.2)

Графит, как известно, представляет собой композицию таких моноатомных слоев (рис. 17.2, а), которые связаны между собой относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса (рис. 17.2, б). Связи углерода в слоях осуществляются по механизму sp^2 -гибридизации. Органические молекулы, такие, как например, антрацен или коронен (рис. 16.1), можно рассматривать как молекулярно размерные кусочки графена, внешние оборванные связи которого насыщены водородом. В литературе различают соответственно монослойный графен (SLG) и многослойный (FLG) графен, состоящий из нескольких моноатомных слоев. При расчетах зонной структуры такого двумерного кристалла графен рассматривается как бесконечно протяженный в продольных направлениях. Реальные кристаллы графена, разумеется, имеют соответствующие боковые границы. Механические свойства графена рассматриваются в [1006].

На рис. 17.3 представлены фоновые спектры графена. Заметим, что приведенные здесь ZA- и ZO-моды колебаний отвечают смещениям атомов углерода в направлении, перпендикулярном плоскости графена (внеплоскостные моды).

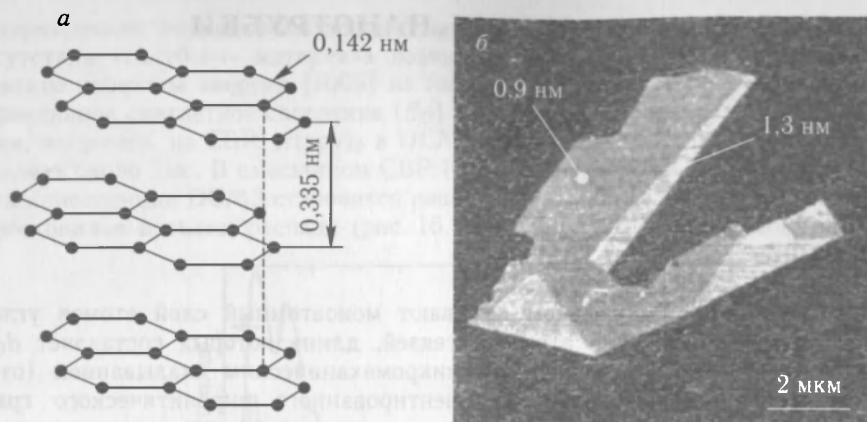


Рис. 17.2. *а* — схема расположения атомов в объемном графите. *б* — атомно-силовой образ графена на окисленном кремнии. Указана высота расположения двух площадок относительно подложки. С упрощениями из [1009]

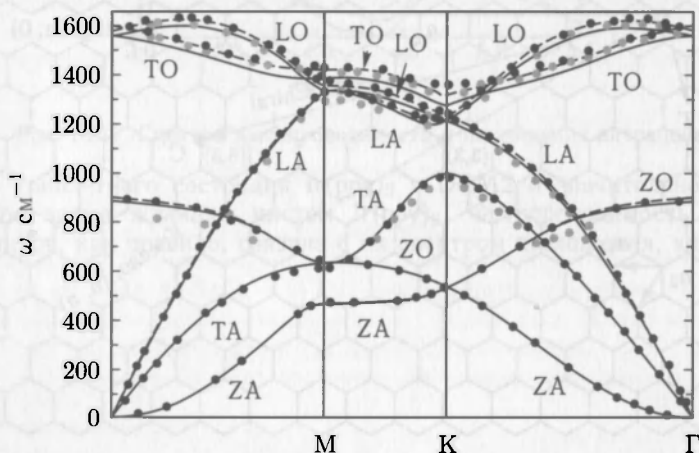


Рис. 17.3. Фононные спектры графена. Символами показаны экспериментальные данные, полученные различными методами. Штриховые линии — теория DFT-LDA, сплошные — GGA. С упрощениями из [1013]

17.1.2. Зонная структура. Электронный спектр монослоя графена похож на спектр бесщелевых полупроводников (см. рис. 6.35) с линейной фотонодобной зависимостью от волнового вектора

$$E = \hbar k c_*, \quad (17.1)$$

в окрестности энергии Ферми в К-точке зоны Бриллюэна (рис. 17.4, *а*). Эта точка также называется точкой Дирака. Важнейшие зоны вблизи уровня Ферми происходят из π -орбиталей. Хотя линейная дисперсия графена в окрестности точки К подобна дисперсии релятивистской частицы с нулевой массой покоя, электроны в графене, разумеется, не являются безмассовыми частицами и их скорость (6.34) $v = c_* \approx 10^6$ м/с примерно в 300 раз меньше скорости света [1007, 1008].

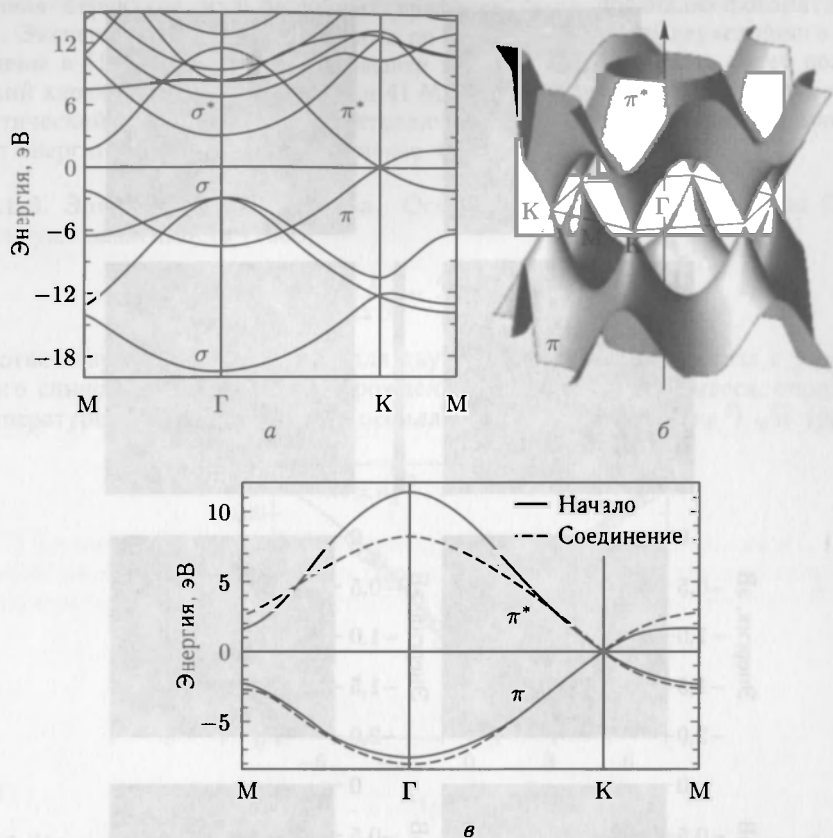


Рис. 17.4. *a* — зонная структура графена, рассчитанная из первых принципов. *б* — трехмерное представление зависимости $E(k_x, k_y)$ в π -зонах графена. *в* — редуцированная зонная структура графена (показаны только π -зоны), сплошные линии — результаты расчетов из первых принципов, штриховые — приближение сильной связи. С упрощениями из [1012]

В простейшем приближении так называемой сильной связи структура энергетических зон графена описывается выражением

$$E(k) = \pm T \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_y}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ak_y}{2}\right)}, \quad (17.2)$$

где a — постоянная решетки, а $T \approx 3$ эВ — энергия перескока к ближайшему соседу. Заметим, что чуть более продвинутые расчеты, выполненные в том же приближении сильной связи [1011, 1012], дают несколько отличную форму энергетического спектра (рис. 17.4, б). Адекватность предложенного описания зонной структуры была подтверждена экспериментально в работе [1014], результаты которой проиллюстрированы на рис. 17.5, *a–д*. С увеличением концентрации электронов возникают определенные отклонения от конической формы спектральной поверхности (рис. 17.5, *д–э*), обусловленные влиянием сильных электрон-электронного, электрон-фононного и электрон-плазменного взаимодействий.

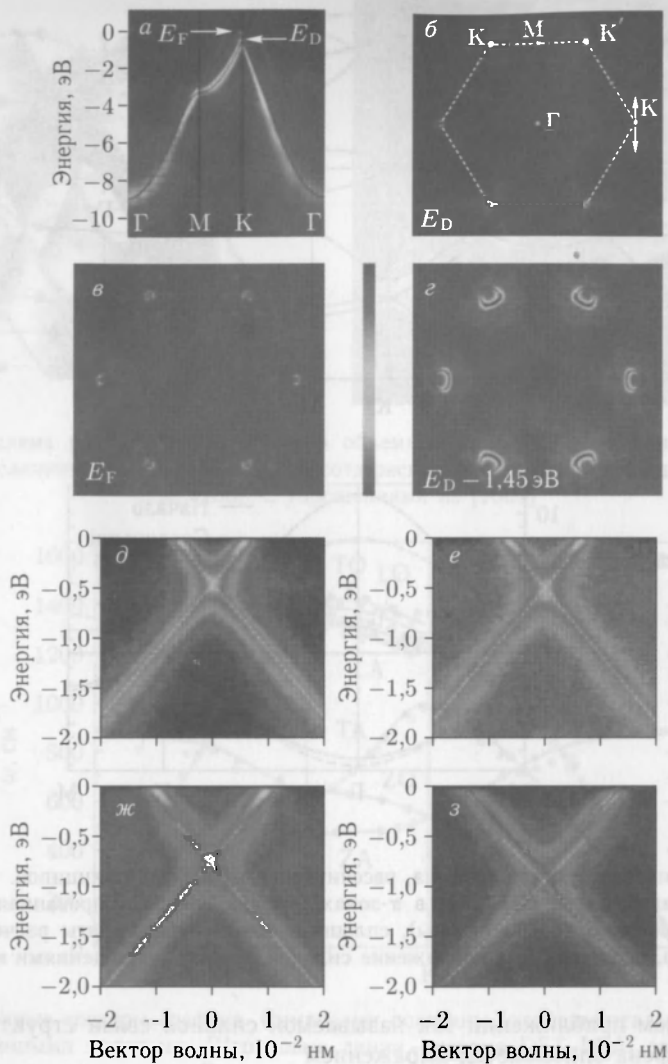


Рис. 17.5. Экспериментальная зонная структура графена (на (0001) 6H-SiC), определенная по данным ARPES. *а* — распределение энергии состояний как функция импульса вдоль главных векторов зоны Бриллюэна. Результаты моноорбитальной модели сильной связи (17.2) с $T = 2,82$ эВ показаны сплошной линией. Уровень Ферми сдвинут на 0,435 эВ за счет легирования. *б* — карта состояний с одинаковой энергией связи, отвечающей энергии Дирака, штриховыми линиями показаны границы зоны Бриллюэна. Стрелки в К-точке указывают направления, в которых получены данные, приведенные на слайдах (*д*–*з*) (*в*, *г*). Карты состояний с одинаковой энергией ($E_F = E_D + 0,45$ эВ) и $E_D - 1,5$ эВ соответственно. *д*–*з* — экспериментальные зависимости энергии зонных состояний от импульса вдоль линии через точку К, параллельной направлению Γ –М, как показано в (*б*). Штриховые линии здесь — экстраполяция нижних по отношению к энергии Дирака пересечения зон, свидетельствующая о специфических изгибах зон вокруг E_D . Приведенные на слайдах (*д*)–(*з*) данные отвечают значениям поверхностной плотности $n_s = 1,1, 1,5, 3,7$ и $5,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ соответственно вследствие увеличения уровня легирования при поглощении атомами натрия. С упрощениями из [1014]

Зонная структура мультислойных графенов была проанализирована в работе [1015]. Экспериментальные результаты по зонной структуре двухслойного графена приведены в [1016]. В объемном графите энергетический спектр имеет полуметаллический характер с перекрытием зон 41 МэВ. В более чем десятислойных графенах энергетический спектр также полуметаллический, а энергия перекрытия зон отличается от энергии объемного графита менее чем на 10%.

17.1.3. Электрические свойства. Осцилляции Шубникова–де Гааза (SdH) демонстрируют зависимость [1008]

$$\frac{1}{\Delta B} = \frac{4e}{h} \frac{1}{n_s}, \quad (17.3)$$

что соответствует формуле (12.22) для двумерного электронного газа с учетом двукратного спинового и долинного вырождения¹⁾. Циклотронная масса, определенная по температурной зависимости SdH осцилляций, пропорциональна²⁾ \sqrt{n} (рис. 17.6).

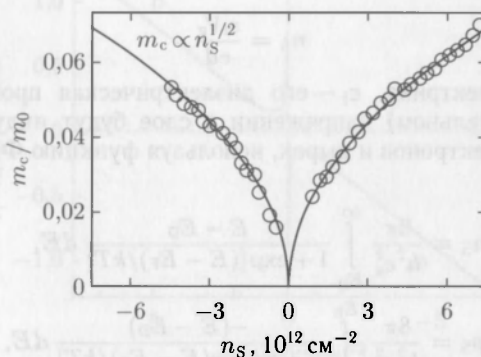


Рис. 17.6. Циклотронная электронная масса в графене как функция поверхностной электронной концентрации (отрицательные значения n_s отвечают концентрации дырок, $E_F < E_D$).

С упрощениями из [1008]

В общем случае циклотронная масса определяется [1017] площадью $S(E) = \pi k^2$ в k -пространстве орбиты, отвечающей энергии Ферми, соотношением

$$m_c \approx \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial S(E)}{\partial E}. \quad (17.4)$$

Для линейного закона дисперсии (17.1) из (17.4) следует

$$m_c \approx \frac{\hbar}{2\pi} \frac{2\pi E}{\hbar^2 c_*^2} = \frac{E}{c_*^2}, \quad (17.5)$$

а для числа состояний над энергией Ферми (с учетом четырехкратного вырождения)

$$N(E_F) = 4 \frac{\pi k_F^2}{(2\pi/L)^2} = A \frac{4\pi E_F^2}{\hbar^2 c_*^2}, \quad (17.6)$$

¹⁾ Каждая из шести долин в точке К принадлежит трем бриллюэновским зонам.

²⁾ В случае квадратичной дисперсии, согласно формуле (12.21), циклотронная масса не зависит от концентрации n .

где $A = L^2$ — площадь системы. Из формул (17.6) (17.5) следует (при низкой температуре)

$$n_S = \frac{4\pi}{h^2} \frac{E_F^2}{c_*^2} \propto m_c^2, \quad (17.7)$$

как и было обнаружено экспериментально. Следовательно, характер SdH-осцилляций согласуется с линейностью закона дисперсии. Экспериментальное значение соответствующей скорости оказалось равным $c_* \approx 10^6$ м/с. Из выражения (17.7) также следует, что плотность состояний (на единицу площади) у точки Дирака линейно растет с энергией

$$D(E) = \frac{8\pi}{h^2 c_*^2} E. \quad (17.8)$$

Плотность носителей в графене можно контролировать, используя так называемый эффект поля. Для этого слой графена наносится на структуру диэлектрик-полупроводник, как правило SiO₂/Si (см. раздел 20.3). Тогда плотность носителей может быть выражена через величину приложенного напряжения V_g , используя (20.73) и (20.75)

$$n_S = \frac{\epsilon_i V_g}{ea}, \quad (17.9)$$

где d — толщина диэлектрика, ϵ_i — его диэлектрическая проницаемость. При положительном (отрицательном) напряжении в слое будут индуцированы электроны (дырки). Плотность электронов и дырок, используя функцию Ферми, можно записать как ¹⁾

$$n_S = \frac{8\pi}{h^2 c_*^2} \int_{E_D}^{\infty} \frac{E - E_D}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} dE, \quad (17.10a)$$

$$p_S = \frac{8\pi}{h^2 c_*^2} \int_{-\infty}^{E_D} \frac{-(E - E_D)}{1 + \exp[-(E - E_F)/kT]} dE, \quad (17.10б)$$

что иллюстрирует рис. 17.7. К сожалению, чисто аналитически эти выражения невозможно инвертировать, чтобы записать зависимость уровня Ферми от концентрации носителей. Разумеется, поверхностная плотность полного заряда и для графена равна соответствующей разности $\rho_S = e(p_S - n_S)$.

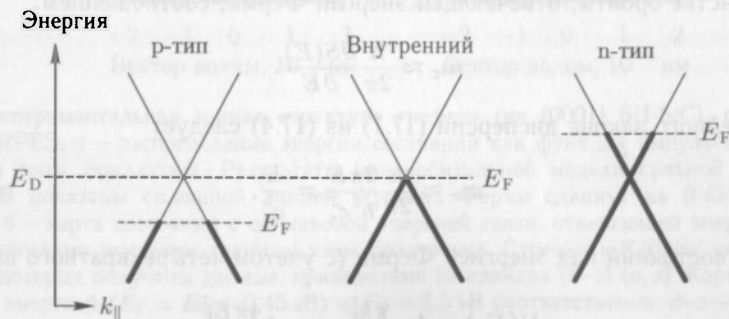


Рис. 17.7. Зонная структура графена при различных положениях уровня Ферми E_F по отношению к энергии Дирака E_D . Жирными линиями показаны состояния, занятые электронами

¹⁾ Здесь предполагается, что линейность энергетического спектра сохраняется для всех термически заполненных состояний.

Холл-эффект (рис. 17.8) демонстрирует ожидаемую амбиполярную закономерность в соответствии с (8.33), которая в приближении одинаковой подвижности электронов и дырок¹⁾ имеет вид:

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p_s - n_s}{(n_s + p_s)^2}. \quad (17.11)$$

Определенная из холловских экспериментов так называемая холловская подвижность оказалась одинаковой у электронов и дырок и примерно равной $10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Причем эта величина оставалась неизменной при изменениях температуры в диапазоне 10–100 К. Следует отметить также, что эта величина оказалась много меньше значений подвижности в плоскости $10^6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 4,2 К в высококачественных образцах высокоупорядоченного пиролитического графита (НОРГ) [1018]. Согласно результатам работы [1019], подвижность носителей в подвешенных слоях графена составляла $\sim 2,3 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и зависела от размеров образца.

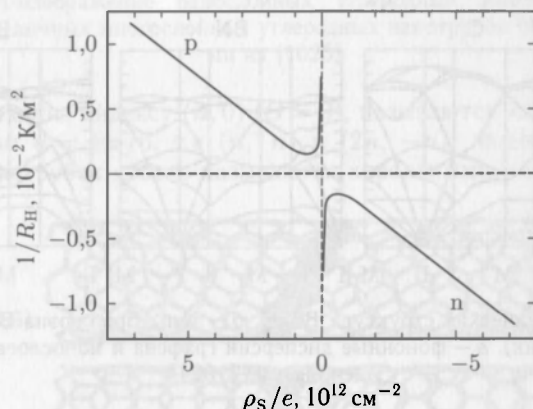


Рис. 17.8. Зависимость коэффициента Холла ($T = 10 \text{ К}$) в слое графена от концентрации свободных носителей $\rho_s/e = p_s - n_s$ (положительные значения указывают на p-тип). Данные, показанные сплошной линией, приведены из [1008]

По всей вероятности, в слоях графена, нанесенных на твердую поверхность, внешние эффекты, обусловленные заряженными ловушками, межповерхностными фононами, волнистостью и шероховатостью подложки, существенно ограничивают подвижность носителей.

Квантовый эффект Холла (QEH) также наблюдался в слоях графена [1008] и даже при комнатных температурах [1020]. Взаиморасположение соответствующих плато $(4e^2/h)(n + 1/2)$ отвечало теории QEH с необычным полуцелым заполнением уровней, а положение первого из них $2e^2/h$ интерпретировано наличием «псевдоспина». Другим следствием диракоподобного поведения фермионов в графене является наличие так называемого резистанса $\rho_{\max} = h/4e^2 = 6,45 \text{ кОм}$ при низкой температуре и $E_F = E_D$. Последнее обусловлено тем обстоятельством, что для дираковских частиц оказываются сильно подавленными эффекты локализации, которые в обычных условиях приводят Ферми-системы в диэлектрическое состояние. Для дираковских

¹⁾ С учетом разнонаправленности скоростей электронов и дырок $\mu_h = -\mu_e$. При $T = 0$ и $E_F = E_D$, $n_s = p_s$ и, следовательно, $1/R_H = 0$. При конечных температурах всегда $n_s, p_s > 0$, даже при $E_F = E_D$. Поэтому при $T = 0$ имеет место $1/R_H \sim 1/(p_s - n_s)$ разрыв в нуле (при $\rho_s = e(p_s - n_s)$) с переменной знака.

же частиц средняя длина свободного пробега не может быть меньше ее фермиевской длины волны. Парадокс Кляйна [1021, 1022], заключающийся в более эффективном туннелировании дираковских частиц сквозь высокие и толстые барьеры, также представляется возможным наблюдать в транспортных экспериментах с графеном [1023].

17.1.4. Прочие двумерные кристаллы. В литературе имеются сообщения [1025] о реализации двумерных кристаллов на основе некоторых сложных соединений, таких как BN, MoS₂, NbSe₂, Bi₂Sr₂CaCu₂O_x. На рис. 17.9 для сравнения приведены фоновые спектры графена, BN- и BC₂N-слоев. Заметим, что спектр слоя BC₂N похож на суперпозицию C- и BN-спектров [1024].

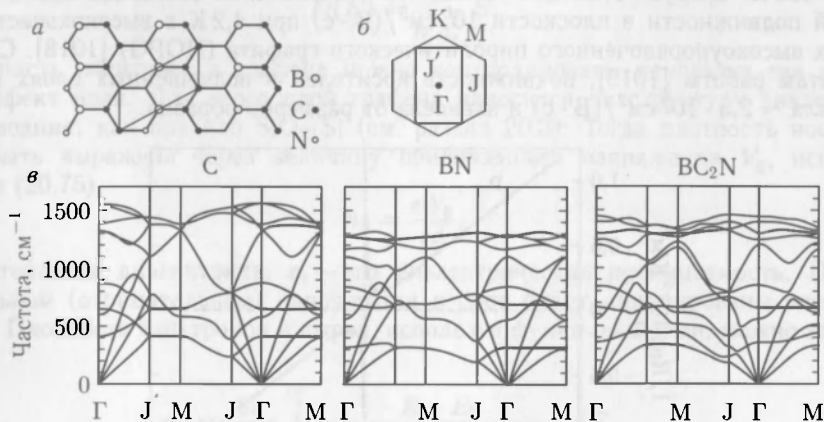


Рис. 17.9. *a* — кристаллическая структура BC₂N. *б* — зоны Бриллюэна BC₂N (прямоугольник) и C, BN (шестиугольник). *в* — фоновые дисперсии графена и монослоев BN и BC₂N. С упрощениями из [1024]

17.2. Углеродные нанотрубки

17.2.1. Структура. Углеродная нанотрубка (CNT) представляет собой скрученную в цилиндр полоску графена. Многослойные нанотрубки были впервые описаны Иидзимой [1025] в 1991 году (рис. 17.10, *б*), а их моностеночные формы (рис. 17.10, *а*) в 1993 году [1026]. Соответствующие данные можно найти в [1011, 1027].

Так называемая хиральность и диаметр нанотрубок однозначно описываются вектором хиральности

$$\mathbf{c}_h = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 = (n_1, n_2), \quad (17.12)$$

где \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 — базисные вектора решетки графена. Хиральный вектор индуцирует два эквивалентных положения, в которые можно привести трубу при ее вращении. Возможные векторы хиральности показаны на рис. 17.1 для углов $30^\circ \leq \theta \leq 0^\circ$. Возможный диаметр нанотрубки определяется формулой

$$d = \frac{|\mathbf{c}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} (n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2), \quad (17.13)$$

где $a = \sqrt{3} d_{C-C} = 0,246$ нм — постоянная решетки графена. Более продвинутые вычисления показывают, что в трубах диаметром меньше 0,8 нм диаметр трубы должен зависеть и от угла хиральности. Однако уже начиная с размера $d < 0,5$ нм соответствующие отличия от результатов формулы (17.13) не превышают 2% [1028].

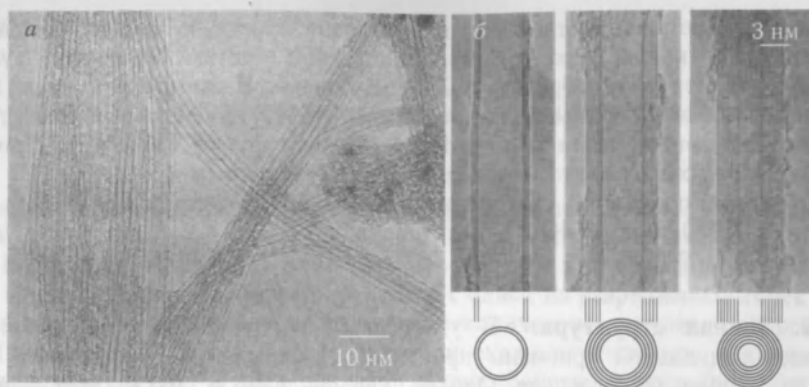


Рис. 17.10. *a* — ТЕМ-изображение однослойных углеродных нанотрубок (SWNT). *б* — ТЕМ-изображения различных многослойных углеродных нанотрубок (MWNT). С упрощениями из [1025]

Нанотрубки, отвечающие индексу $(n, 0)$ ($\theta = 0$), называются «зигзаг» (рис. 17.11, *б*). Нанотрубки с углом $\theta = \pm\pi/6$, т.е. (n, n) и $(2n, -n)$, называют «креслом». Все остальные типы нанотрубок просто называются хиральными.

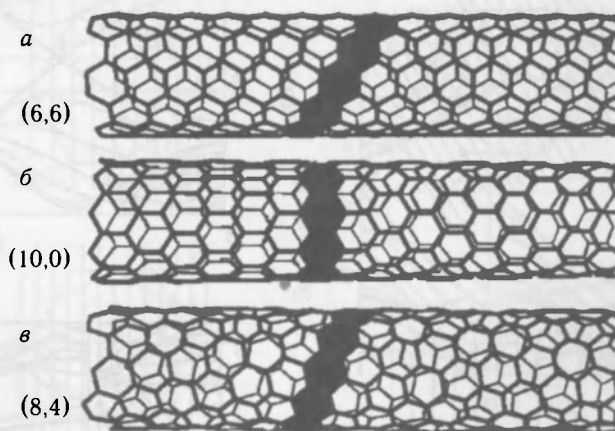


Рис. 17.11. Структуры различного типа углеродных нанотрубок с близкими значениями величины диаметра 0,8 нм. *a* — тип «кресло» (6,6), *б* — «зигзаг» (8,0) и *в* — хиральной симметрии (см. рис. 17.1), с упрощениями из [1027]

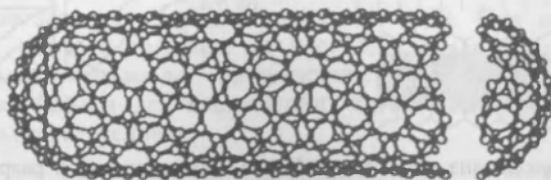


Рис. 17.12. Хиральная нанотрубка (вектор хиральности $(10,5)$, $\theta = -19,11^\circ$) с полусферически заглушками икосаэдрического фуллерена C_{140} . Диаметр трубки 1,036 нм. С упрощениями из [1029]

Продольная протяженность нанотрубки значительно превышает ее диаметр. Соответствующие концы закрыты куполообразной частью молекулы фуллерена (рис. 17.12). Нанотрубки, образованные свертыванием одиночного слоя графена (SLG), называют однослойными нанотрубками (SWNT). Многослойные графены (FLG), соответственно, создают многослойные нанотрубки (MWNT). При малом количестве слоев их называют двух-, трех- и т. д. стеночными.

Механическая прочность углеродных нанотрубок весьма высока. Для SWNT измеренные в [1030] модули Юнга были порядка 10^3 ГПа в соответствии с теоретической оценкой [1031].

17.2.2. Зонная структура. В углеродных нанотрубках в результате соответствующей радиальной кривизны происходит определенное смешивание $\pi(2p_z)$ - и $\sigma(2s$ и $2p_z)$ -орбиталей углерода. Однако, как показано в [1032], этот эффект достаточно мал, и его можно не учитывать для состояний вблизи уровня Ферми. Зонная структура нанотрубок представляет собой модифицированную соответствующим образом зонную структуру графеновых слоев. Продольный волновой вектор k_z в бесконечно длинной трубе непрерывен. Вектор k_{\perp} (вокруг трубы) в соответствии

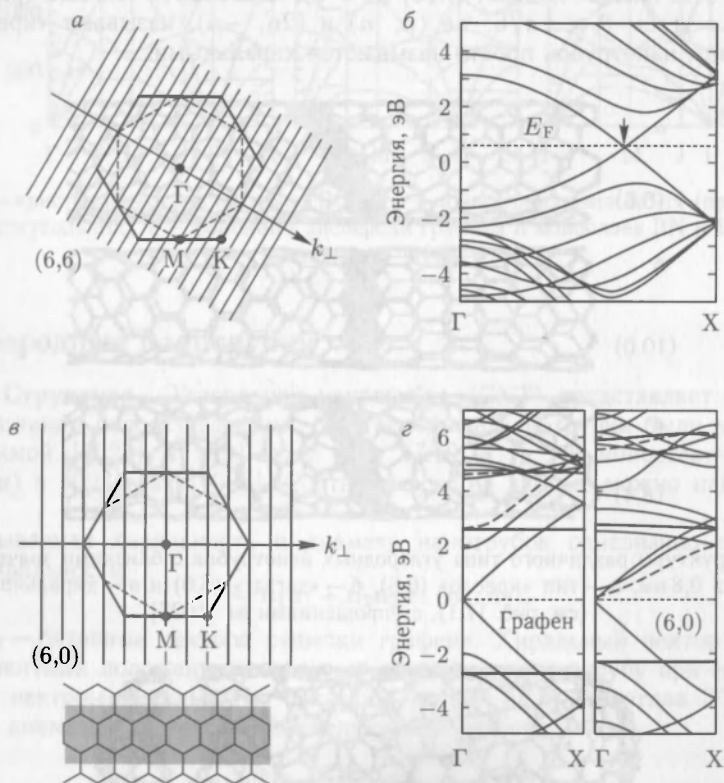


Рис. 17.13. *а* — зона Бриллюэна решетки графена (жирная линия) и разрешенные значения k для нанотрубки типа «кресло» (6,6). *б* — зонная структура углеродной (6,6) нанотрубки [1034]. *в* — зона Бриллюэна решетки графена (жирная линия) и разрешенные значения k для нанотрубки типа «зигзаг» (6,0). Ниже показана реальная пространственная структура объекта. *г* — зонная структура графена (слева) и (6,0) нанотрубки (справа) [1035]

с периодическим граничным условием

$$c_n \cdot g_{\perp} = 2\pi m, \quad (17.14)$$

где m — целое число. Расстояние между разрешенными значениями k_{\perp} согласно (5.5)

$$\Delta k_{\perp} = \frac{2\pi}{\pi a} = \frac{2}{a}. \quad (17.15)$$

Характер зонной структуры нанотрубок определяется положением этих разрешенных значений k_{\perp} в зоне Бриллюэна графена и его энергетических зон, как это показано на рис. 17.13. Для нанотрубок типа «кресло» (n, n), как показано на рис. 17.13, a , k -точка зонной структуры графена совпадает с одной из разрешенных точек k_{\perp} трубки. Следовательно, нанотрубки этого типа металлические, с нулевой энергетической щелью (рис. 17.13, b). Точка Дирака при этом оказывается между долинами Γ и X k -пространства. На рис. 17.13, b показано k -пространство нанотрубки типа «зигзаг» с индексами (6,0). Соответствующая структура энергетических зон оказалась также металлического типа (рис. 17.13, g) с точкой Дирака в Γ -точке.

На следующем рис. 17.14, a показана зонная структура другой нанотрубки типа «зигзаг» с индексами (12,0) также металлического типа. Оказалось, что металлическими свойствами обладают только «зигзаг» нанотрубки с индексами ($3m, 0$) и лишь в этом случае точка К попадает на одно из разрешенных значений k_{\perp} трубки. В других случаях такого совпадения не происходит, как это показано на

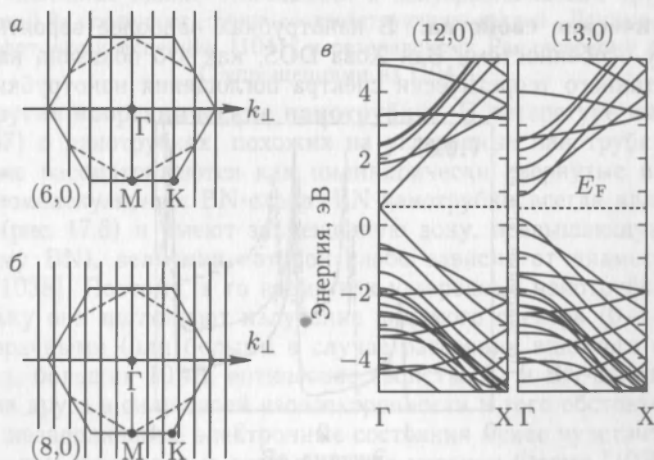


Рис. 17.14. a, b — зоны Бриллюэна графена и разрешенные значения волнового вектора k для нанотрубок типа «зигзаг» (a) (6,0) и (b) (8,0). g — зонные структуры углеродных нанотрубок типа «кресло» металлического (12,0) и полупроводникового (13,0) типов проводимости [1034]

рис. 17.14, b для «зигзаг» нанотрубки с индексами (8,0). При этом энергетические зоны имеют щель, как это показано на рис. 17.14, g для аналогичной структуры (13,0), а, следовательно, тип их электропроводности — полупроводниковый. Установлено, что общим критерием для наблюдения «зигзаг» нанотрубок металлического типа является выполнение условия

$$n_1 - n_2 = 3m. \quad (17.16)$$

Две же полупроводниковых ветви этого семейства возникают при выполнении условия $\nu = (n_1 - n_2) \bmod 3 = \pm 1$. Отметим, что в «зигзаг» трубках с $\nu = +1$ запрещенная зона сравнительно мала, а у трубок с $\nu = -1$ — огромна.

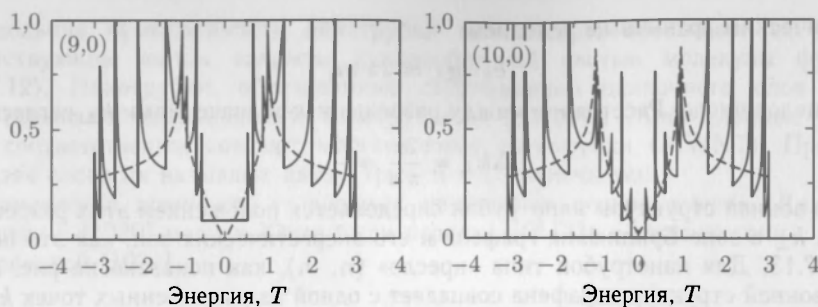


Рис. 17.15. Плотность электронных состояний у (9,0) металлической и (10,0) полупроводниковой нанотрубок типа «зигзаг» в приближении сильной связи (17.2). Шкала энергии нормирована на величину параметра сильной связи $T \approx 3$ эВ. Штриховой линией показано DOS графена [1029]

Плотность электронных состояний в нанотрубках представляет собой совокупность одномерных DOS пропорциональных \sqrt{E} , как это представлено на рис. 17.15 для нанотрубок металлического и полупроводникового типов. В диапазоне энергий меньше 1 эВ от уровня Ферми нанотрубки могут быть представлены в универсальной аналитической форме [1033].

17.2.3. Оптические свойства. В нанотрубках наиболее вероятны оптические переходы между особенностями Ван Хова DOS, как это показано на рис. 17.16 на примере рассчитанного теоретически спектра поглощения нанотрубки с индексами

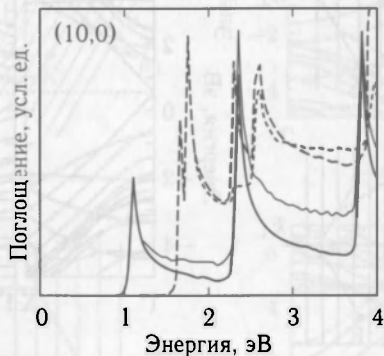


Рис. 17.16. Рассчитанные спектры поглощения полупроводниковой (10,0) углеродной нанотрубки для параллельной (сплошные линии) и перпендикулярной (точечные линии) поляризаций излучения. Толстые (тонкие) линии отвечают результатам с учетом (без учета) матричных элементов [1040]

(10,0). Энергии переходов нанотрубок всевозможных типов зависят главным образом от их диаметра, а соответствующие теоретические расчеты формируют так называемые графики Катауры (рис. 17.17, а).

На рис. 17.17, б приведены результаты экспериментального измерения соответствующих данных. Отметим, что спектры двух ветвей полупроводниковых нанотрубок с $\nu = \pm 1$ имеют различные энергии переходов. Общая же закономерность изменения энергии оптических переходов в нанотрубках различного диаметра следует закону обратной пропорциональности $\sim 1/d$.

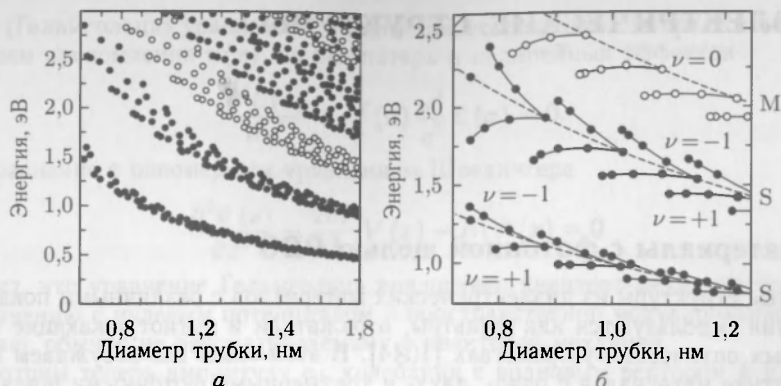


Рис. 17.17. *а* — теоретически рассчитанные энергии оптических переходов в полупроводниковых (черные кружки) и металлических (прозрачные кружки) углеродных нанотрубках в зависимости от их диаметра (графики Катауры). Энергии рассчитаны в соответствии с особенностями Ван Хофа в JDOS в приближении сильной связи с учетом взаимодействия трех ближайших соседей [1012]. *б* — экспериментальные кривые Катауры приведены для первых двух переходов в полупроводниковых (S, жирные точки) и первого в металлических (M, прозрачные точки) углеродных нанотрубках. Штриховые линии соединяют соседние точки для нанотрубок типа «кресло». Сплошные линии, относящиеся к полупроводниковым трубкам с индексом $\nu = (n_1 - n_2) \bmod 3$, соединяют точки соответствующих ветвей. Данные получены в экспериментах по фотолюминесценции [1041] и резонансному Рамановскому рассеянию [1042].

С упрощениями из [1043]

17.2.4. Другие неорганические нанотрубки. В литературе имеются публикации [1036,1037] о нанотрубках, похожих на углеродные нанотрубки, но на основе BN. Они также рассматриваются как цилиндрически свернутые полости соответствующих мономолекулярных BN-слоев. BN-нанотрубки всегда являются полупроводниковыми (рис. 17.8) и имеют запрещенную зону, превышающую 5 эВ (подобно гексагональному BN), величина которой слабо зависит от диаметра трубки и ее хиральности [1038]. Поэтому, в то время как углеродные нанотрубки выглядят черными, поскольку они поглощают излучение видимого спектра (0–4 эВ), BN-трубки выглядят прозрачными (или белыми в случае рассеяния видимого света). При высоких энергиях, больших 10 эВ, оптические свойства C- и BN-нанотрубок довольно похожи друг на друга в силу своей изоэлектронности и того обстоятельства, что высоко лежащие незаполненные электронные состояния менее чувствительны к заряду атомного ядра, чем заполненные состояния под уровнем Ферми [1039].

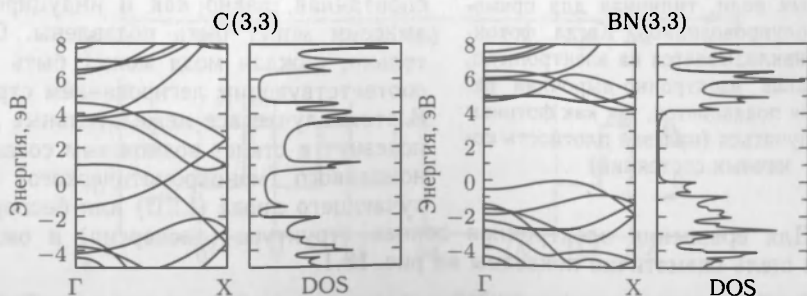


Рис. 17.18. Зонная структура и плотность состояний (DOS), рассчитанные методом DFT-LDA для C(3,3) и BN(3,3) нанотрубок [1039]

18 ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

18.1. Материалы с фотонной щелью PBG

Слоистые структуры из диэлектрических материалов с различными показателями преломления используются как фильтры, отражатели и антиотражающие покрытия в различных оптических устройствах [1044]. В этой главе мы обсуждаем использование в оптике материалов с одно-, двух- и трехмерными фотонными щелями.

18.1.1. Введение. Диэлектрические структуры с так называемой фотонной щелью (PBG) отличает существование в оптическом диапазоне полосы частот (фотонных энергий), при которых фотоны не могут распространяться в этих структурах в любом направлении. В структурах с фотонной щелью нет ни оптических мод, ни спонтанной эмиссии, ни даже флуктуации вакуумного нулевого поля. Напомним, что вероятность спонтанной эмиссии согласно золотому правилу Ферми (9.11)

$$w(E) = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_f(E), \quad (18.1)$$

зависит от плотности ρ_f конечных состояний должной энергии (E). В случае спонтанной эмиссии в вакууме роль последней играет вакуумная плотность $D_{\text{ем}}$ электромагнитных мод (на единицу энергии и объема), пропорциональная ω^2 :

$$D_{\text{ем}}(E) = \frac{8\pi}{(hc)^3} E^2. \quad (18.2)$$

Для однородных оптических сред в (18.2) следует скорость света c заменить на c/n .

Если щель в PBG совпадает с электронной запрещенной зоной полупроводника, то спонтанная, равно как и индуцированная, эмиссии могут быть подавлены. Следовательно, каждая мода может быть удалена соответствующим легированием структуры. В этом случае все нежелательные эмиссии исчезнут и станет возможным создание одномодового (монохроматического) светоизлучающего диода (LED) или беспорогового

лазера. Для сравнения электронная зонная структура (дисперсия) и ожидаемая фотонная щель схематично показаны на рис. 18.1.

18.1.2. Общая теория одномерного рассеяния. Образование фотонной щели в одномерном диэлектрике может быть рассмотрено аналитически и существенно облегчит нам понимание более сложных трехмерных ситуаций. Запишем одномерное

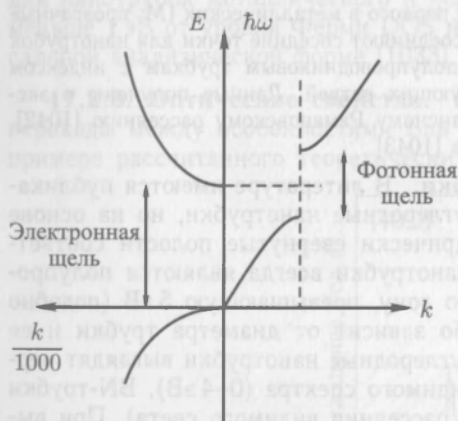


Рис. 18.1. *Справа:* электромагнитная дисперсия с запрещенной щелью у волнового вектора, отвечающего периодичности структуры. *Слева:* дисперсия электронных волн, типичная для прямозонных полупроводников. Когда фотонная щель накладывается на электронную, излучательная электронно-дырочная рекомбинация подавляется, так как фотонам некуда излучаться (нулевая плотность конечных состояний)

волновое (Гельмгольца) уравнение для электрического поля \mathcal{E} в среде с переменным показателем преломления $n(x)$, но без потерь и нелинейных эффектов

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}(x)}{\partial x^2} + n^2(x) \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{E}(x) = 0. \quad (18.3)$$

Его сравнение с одномерным уравнением Шредингера

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} - \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \Psi(x) = 0 \quad (18.4)$$

показывает, что уравнение Гельмгольца аналогично квантово-механическому волновому уравнению с нулевым потенциалом и пространственно модулированной массой, т. е. случаю, обычно не рассматриваемому в квантовой механике.

Рассмотрим теперь амплитуду a_k колебания с волновым вектором k и собственной частотой ω_k . Плотность состояний одномерных мод $\rho(\omega)$ (на единицу энергии (частоты) и единицу объема)

$$\rho(\omega) = \frac{dk}{d\omega} \quad (18.5)$$

обратно пропорциональна групповой скорости.

Будем придерживаться одномерной теории рассеяния, как она изложена в [1045], не предполагая при этом какой-то определенной формы зависимости $n(x)$ (рис. 18.2, а). Определим комплексный коэффициент передачи как

$$t = x + iy = \sqrt{T} \exp(i\phi), \quad (18.6)$$

где $\operatorname{tg} \phi = y/x$, а ϕ — полная фаза, накопленная колебанием при прохождении всей структуры. Фазу ϕ можно записать как произведение физической толщины

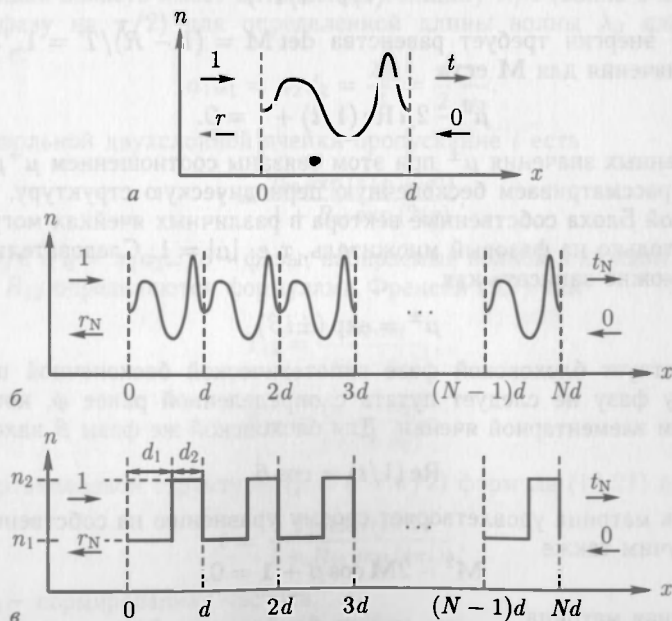


Рис. 18.2. Проблема одномерного рассеяния: а — обобщенная схема рассеяния на неоднородности коэффициента преломления, б — «stopка» N одинаковых одномерных рассеивателей, в — «stopка» N двухслойных элементов (четвертьволновых отражателей)

структуры d на эффективное волновое число k . Следовательно, мы имеем дисперсионное соотношение

$$\frac{d}{d\omega} \operatorname{tg}(kd) = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{y}{x} \right), \quad (18.7)$$

дифференцируя которое, находим:

$$\frac{1}{\cos^2(kd)} d \frac{dk}{d\omega} = \frac{y'x - x'y}{x^2}, \quad (18.8)$$

где штрих означает производную по ω . Используя известную формулу $\cos^2 \theta = (1 + \operatorname{tg}^2 \theta)^{-1}$, получим окончательно

$$\rho(\omega) = \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{d} \frac{y'x - x'y}{x^2 + y^2}. \quad (18.9)$$

18.1.3. Переходы в N -периодическом потенциале. Теперь мы исследуем ситуацию, когда распределение $n(x)$ представляет собой последовательность N одинаковых на отрезке d (один период) зависимостей $n(x)$ (рис. 18.2, б). Матрица рассеяния \mathbf{M} связывает значения интенсивностей при $x = 0$ и $x = d$. Будем использовать столбцовый вектор $u = \begin{pmatrix} u^+ \\ u^- \end{pmatrix}$, включающий право- и левонаправленные волны (обозначаемые «+» и «-» соответственно) $u^\pm = f^\pm \exp(\pm ikx)$,

$$u(0) = \mathbf{M}u(d). \quad (18.10)$$

Используя граничное условие $u(0) = (1, r)$ и $u(d) = (t, 0)$, находим, что \mathbf{M} имеет структуру

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1/t & r^*/t^* \\ r/t & 1/t^* \end{pmatrix}. \quad (18.11)$$

Сохранение энергии требует равенства $\det \mathbf{M} = (1 - R)/T = 1$. Уравнение на собственные значения для \mathbf{M} есть

$$\mu^2 - 2\mu \operatorname{Re}(1/t) + 1 = 0. \quad (18.12)$$

Два собственных значения μ^\pm при этом связаны соотношением $\mu^+ \mu^- = \det \mathbf{M} = 1$. Если мы рассматриваем бесконечную периодическую структуру, то в соответствии с теоремой Блоха собственные вектора в различных ячейках могут отличаться друг от друга только на фазовый множитель, т. е. $|\mu| = 1$. Следовательно, собственные значения можно записать как

$$\mu^\pm = \exp(\pm i\beta), \quad (18.13)$$

где β соответствует блоховской фазе гипотетической бесконечной периодической структуры. Эту фазу не следует путать с определенной ранее ϕ , которая связана с прохождением элементарной ячейки. Для блоховской же фазы β находим

$$\operatorname{Re}(1/t) = \cos \beta. \quad (18.14)$$

Так как каждая матрица удовлетворяет своему уравнению на собственные значения, из (18.12) получим также

$$\mathbf{M}^2 - 2\mathbf{M} \cos \beta + 1 = 0, \quad (18.15)$$

где $\mathbf{1}$ — единичная матрица.

С помощью индукции можно доказать, что в случае N периодов

$$\mathbf{M}^N = \mathbf{M} \frac{\sin(N\beta)}{\sin \beta} - \mathbf{1} \frac{\sin((N-1)\beta)}{\sin \beta}. \quad (18.16)$$

Решение для случая с конечным числом периодов можно записать в терминах блоховской фазы и бесконечного потенциала. Тогда прохождение и отражение в N -периодической системе записываются как

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t} \frac{\sin(N\beta)}{\sin\beta} - \frac{\sin((N-1)\beta)}{\sin\beta}, \quad (18.17a)$$

$$\frac{r}{t} = \frac{r}{t} \frac{\sin(N\beta)}{\sin\beta}, \quad (18.17b)$$

а интенсивность прохождения ($T = t^*t$) как

$$\frac{1}{T_N} = 1 + \frac{\sin^2(N\beta)}{\sin^2\beta} \left[\frac{1}{T} - 1 \right]. \quad (18.18)$$

Из (18.17a) можно получить [1045] общую формулу для плотности состояний (мод) $\rho_N(\omega)$ N -слойной системы

$$\rho_N = \frac{1}{Nd} \frac{\frac{\sin(2N\beta)}{2\sin\beta} \left[\eta + \frac{\eta\xi\xi'}{1-\xi^2} \right] - \frac{N\eta\xi'}{1-\xi^2}}{\cos^2(N\beta) + \eta^2 \left[\frac{\sin(N\beta)}{\sin\beta} \right]^2}, \quad (18.19)$$

где $\xi = x/T = \cos\beta$ и $\eta = y/T$.

18.1.4. Четвертьволновая слоистая система. Четвертьволновая слоистая система, известная также как зеркало Брэгга, демонстрирует одномерную фотонную щель. Ее каждый период состоит из двух областей с толщиной и показателем преломления (d_1, n_1) и (d_2, n_2) соответственно (рис. 18.2, в). В четвертьволновой структуре каждая область имеет оптическую толщину $\lambda/4$ (волна в каждой области увеличивает фазу на $\pi/2$) для определенной длины волны λ_0 или центральной частоты ω_0 , т. е.

$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = \frac{\lambda_0}{4} = \frac{\pi}{2} \frac{c}{\omega_0}. \quad (18.20)$$

Для произвольной двухслойной ячейки пропускание t есть

$$t = \frac{T_{12} \exp(i(p+q))}{1 + R_{12} \exp(2iq)}, \quad (18.21)$$

где $p = n_1 d_1 \omega / c$ и $q = n_2 d_2 \omega / c$ — фазы, набираемые волной в каждом слое. Коэффициенты T_{12} и R_{12} определяются формулами Френеля (9.7) как

$$T_{12} = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}, \quad (18.22a)$$

$$R_{12} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (18.22b)$$

Для четвертьволновой структуры ($p = q = \pi/2$) формула (18.21) дает

$$t = \frac{T_{12} \exp(i\pi\tilde{\omega})}{1 + R_{12} \exp(2i\pi\tilde{\omega})}, \quad (18.23)$$

где $\tilde{\omega} = \omega/\omega_0$ — нормированная частота.

Пропускание одиночной двухслойной ячейки есть

$$T = \frac{T_{12}^2}{1 + 2R_{12} \cos(\pi\tilde{\omega}) + R_{12}^2}, \quad (18.24)$$

а блоховская фаза

$$\cos \beta = \xi = \frac{\cos(\pi\omega) - R_{12}}{T_{12}}, \quad (18.25a)$$

$$\eta = \frac{\sin(\pi\omega)}{T_{12}}. \quad (18.25b)$$

Для четвертьволновой «стопки» из N периодов пропускание

$$T_N = \frac{1 + \cos \beta}{1 + \cos \beta + 2(R_{12}/T_{12}) \sin^2(N\beta)} \quad (18.26)$$

определяет форму оптической щели. Внутри щели плотность состояний (мод) уменьшается, а к краям — увеличивается (рис. 18.3 и 18.4). Пропускание в центре щели уменьшается экспоненциально как $(n_i/n_j)^{2N}$ при $n_i < n_j$.

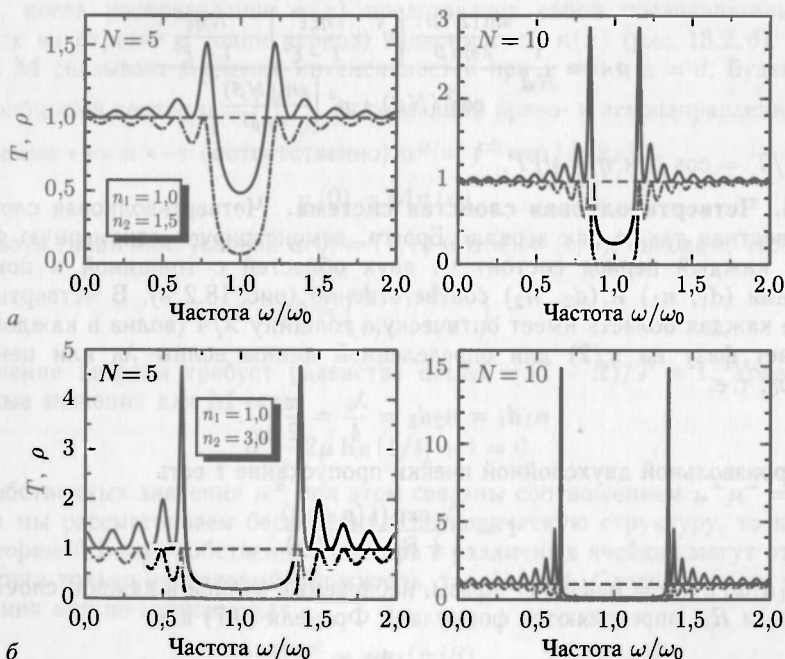


Рис. 18.3. «Стопка» четвертьволновых отражателей с коэффициентами преломления $n_1, n_2 = 1,0, 1,5$ (а) и $1,0, 3,0$ (б). Сплошные линии: безразмерная плотность состояний ρ_N (18.19), штриховые линии: пропускание T_N (18.26) для двух различных чисел отражающих пар $N = 5$ (левые панели) и 10 (правые панели) в зависимости от безразмерной частоты ω

В пределе больших N полная ширина щели Δ определяется выражением

$$\cos\left(\frac{\pi \Delta \tilde{\omega}}{2}\right) = 1 - 2 \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2. \quad (18.27)$$

Отсюда для близких n_1, n_2 , когда $|n_1 - n_2| \ll n_1 + n_2$, находим

$$\Delta \tilde{\omega} \approx \frac{4}{\pi} \frac{|n_1 - n_2|}{n_1 + n_2}. \quad (18.28)$$

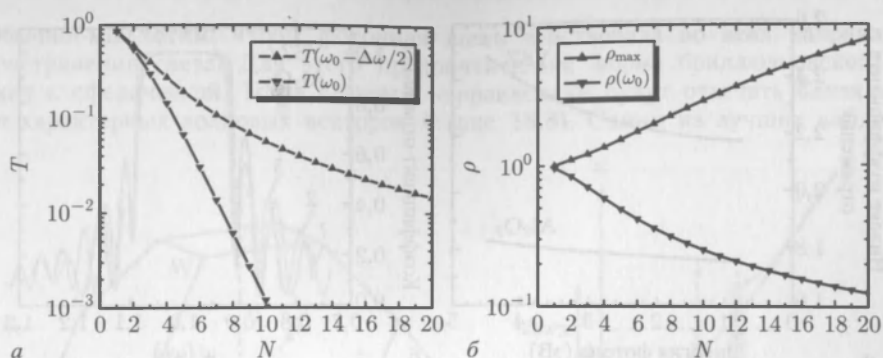


Рис. 18.4. «Стопки» четвертьволновых отражателей с индексами преломления $n_1, n_2 = 1,0, 1,5$: а — пропускание T_N в центре щели ($\tilde{\omega} = 1$, *треугольнички вниз*) и на краях щели ($\tilde{\omega} = 1 - \Delta\tilde{\omega}/2$, *треугольнички вверх*) от числа четверть волновых пар в стопке N . б — безразмерная плотность состояний колебательных мод ρ_N в максимумах у краев щели и в ее центре в зависимости от N

В принципе, четвертьволновые отражательные структуры масштабируются до частот, значительно превышающих частоту видимого света¹⁾. На рис. 18.5 показаны спектры отражения нескольких четвертьволновых слоистых структур из стабилизированного иттрием циркония (YSZ [1046], материала с высоким показателем преломления, рис. 18.6, а) и Al_2O_3 [1047]. Отличия спектрального диапазона отражателей достигнуты исключительно изменением толщин слоев структуры.

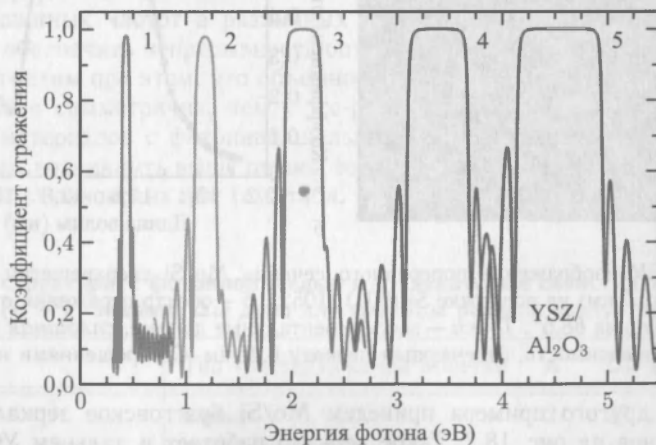


Рис. 18.5. Отражение различных брэгговских зеркал из YSZ/ Al_2O_3 , нанесенных с помощью импульсного лазера на сапфир. Различная толщина слоев определяет положение фотонной щели 0,43 эВ ($N = 10,5$, $R_{\max} = 0,9812$, красный (1)), 1,19 эВ ($N = 10,5$, $R_{\max} = 0,9779$, оранжевый (2)), 2,11 эВ ($N = 15,5$, $R_{\max} = 0,99953$, зеленый (3)), 3,39 эВ ($N = 15,5$, $R_{\max} = 0,99946$, синий (4)) и 4,45 эВ ($N = 15,5$, $R_{\max} = 0,99989$, пурпурный (5))

На рис. 18.6, б спектры отражения трех брэгговских зеркал (рис. 18.5) с $N = 15,5$ пар перестроены в координатах относительной частоты $\tilde{\omega}$, что делает их очень

¹⁾ Это общее свойство уравнений Максвелла, не содержащих размерного масштаба.

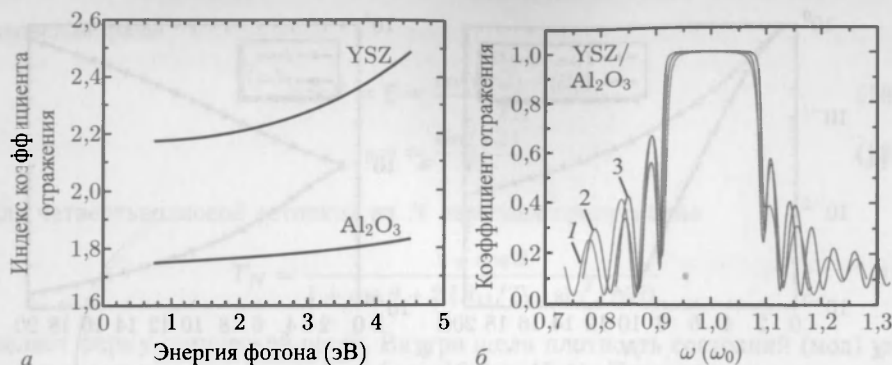


Рис. 18.6. *a* — коэффициенты преломления YSZ и Al₂O₃ как функция фотонной энергии. *б* — спектры отражения брэгговских зеркал для 2,11 эВ, 3,39 эВ и 4,45 эВ с рис. 18.5, перестроенные как функции безразмерной частоты $\bar{\omega} = \omega/\omega_0$

похожими друг на друга, небольшая разница в ширине полосы отражения обусловлена изменением контраста коэффициентов преломления при больших энергиях (см. рис. 18.6, *a*). Ширина щели составляет примерно $\Delta\bar{\omega} \approx 0,18$ в согласии с (18.28).

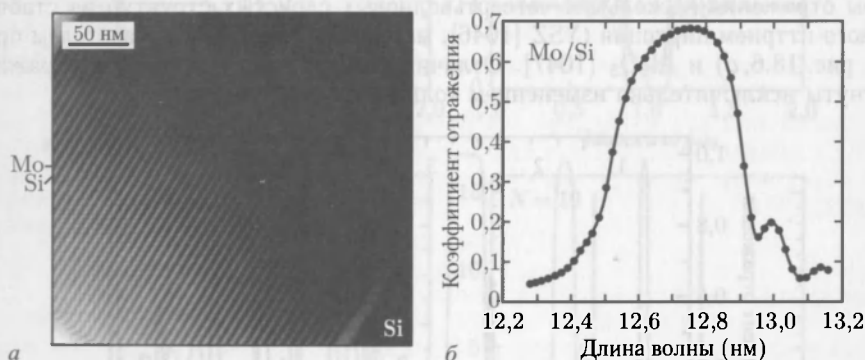


Рис. 18.7. *a* — ТЕМ-изображение поперечного сечения Mo/Si сверхрешетки с 2,7 нм Mo и 4,0 нм Si (период 6,7 нм) на подложке Si (001) [1052]. *б* — спектр отражения от SL с периодом 6,5 нм и углом падения 88,5°. Точки — экспериментальные данные, сплошная кривая — теоретическая зависимость, отвечающая периоду 6,45 нм. С упрощениями из [1053]

В качестве другого примера приведем Mo/Si брэгговское зеркало с периодом 6,7 нм, показанное на рис. 18.7. Такое зеркало работает в дальнем УФ и используется в оптических устройствах для мягкого рентгеновского излучения и, возможно, в продвинутых системах литографии. Тонкие диэлектрические пленки используются также для создания антиотражающих покрытий, краевых фильтров и полосовых фильтров, что детализировано в [1044].

18.1.5. Образование 3D зонной структуры. Для других практических приложений, например волноводов с минимальным сечением, необходимы 3D (по крайней мере 2D) фотонные структуры с щелью в спектре пропускания, что подробно обсуждается в [1048–1050]. В [1051] рассмотрены особенности планарных, цилиндрических и сферических брэгговских зеркал.

Обычно мы хотим, чтобы фотонная щель действовала во всех направлениях распространения света. Для этого предпочтительна форма бриллюэновской зоны, близкая к сферической. Тогда главным направлениям будут отвечать близкие значения характерных волновых векторов k (рис. 18.8). Одним из лучших кандидатов

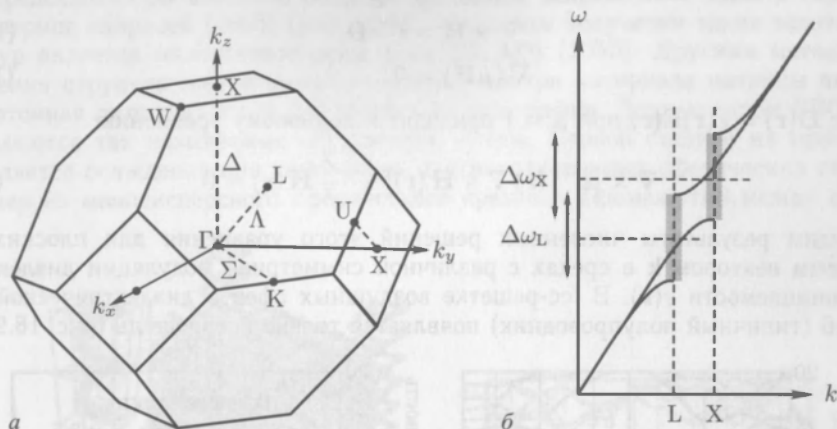


Рис. 18.8. *а* — зона Бриллюэна гранецентрированного кубического кристалла в обратном пространстве. *б* — схема запрещенных щелей в L и X-точках

для этого является fcc (гранецентрированная) решетка. В ней оптическая щель в L-точке центрирована на частоте на 14% ниже, чем в X-точке. Однако ширина области запрещенных частот в различных направлениях должна быть достаточно велика, чтобы обеспечить непрерывность оптической щели по всей поверхности зоны Бриллюэна. Отметим при этом, что объемно-центрированная решетка (bcc), чья зона Бриллюэна менее симметрична, чем у fcc-решетки (ср. рис. 3.32), менее подходит для создания материалов с фотонной щелью. Кроме того, в этом случае фотонная щель может и не возникнуть выше первой зоны из-за проблем релаксации вследствие асимметрии бриллюэновских зон (см. табл. 18.1).

Таблица 18.1

Различные структуры с фотонной щелью и их некоторые свойства. Зонная щель между n -ой и $(n + 1)$ зонами, $\Delta\omega$ дана для границы раздела воздух/кремний ($\epsilon \approx 12$)

Название	Тип кристаллической решетки	n	$\Delta\omega$ (%)	Ссылка
алмаз	алмаз	2	29	[1054]
яблоновит	fcc	2	19	[1058]
вудпайл	fc тетрагональная	2	20	[1059]
спирали	sc	4	17	[1060]
квадратные спирали	тетрагональная	4	24	[1055]
слоистая 3D	bc орторомбическая	4	23	[1061]
инвертированный скаффолд	sc	5	7	[1062]
инверсный опал	fcc	8	4,25	[1063]
инверсный hcp	hcp	16	2,8	[1064]

Уравнения Максвелла с нулевой плотностью заряда для монохроматических волн $\propto \exp(i\omega t)$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (18.29a)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i \frac{\mu\omega}{c} \mathbf{H}, \quad (18.29б)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = i \frac{\epsilon\omega}{c} \mathbf{D}, \quad (18.29в)$$

$$\nabla(\mu\mathbf{H}) = 0 \quad (18.29г)$$

вместе с $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})$ при $\mu = 1$ приводят к волновому уравнению

$$\nabla \times [\epsilon^{-1}(\mathbf{r}) \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r})] + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0. \quad (18.30)$$

Обсудим результаты численных решений этого уравнения для плоских волн с волновым вектором \mathbf{k} в средах с различной симметрией модуляции диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{r})$. В fcc-решетке воздушных сфер в диэлектрической среде с $n = 3,6$ (типичный полупроводник) появляется только псевдошель (рис. 18.9, б) по

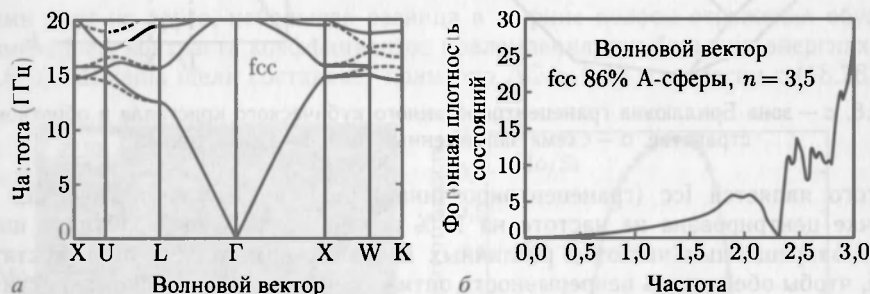


Рис. 18.9. а — рассчитанная зонная структура вдоль линий симметрии бриллюэновской зоны fcc-структуры, состоящей из воздушных пузырьков в диэлектрической среде с показателем преломления $n = 3,5$. Заполнение — 85 % воздух и 14 % диэлектрическая среда. Штриховые и сплошные линии отвечают s- и p-поляризации света. Перепечатано из [1054], с разрешения © 1990 APS. б — плотность состояний зонной структуры (а)

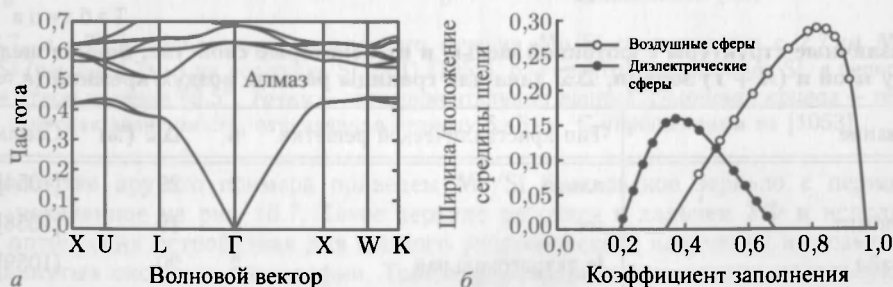


Рис. 18.10. а — рассчитанная структура фотонных зон для диэлектрической структуры с решеткой типа алмаза, состоящей из перекрывающихся воздушных сфер в диэлектрическом материале с $n = 3,6$ (объемное содержание воздуха 81 %). Частота приведена в единицах c/a , где a — кубическая постоянная решетки типа алмаза, а c — скорость света. б — отношение частот, отвечающих ширине щели и ее центру для структуры типа алмаза из диэлектрических сфер с $n = 3,6$ в воздухе и воздушных сфер в диэлектрике n , как функция степени заполнения. Оптимальным является случай: воздушные сферы с заполнением 82 % [1054], с разрешения © 1990 APS

одному из направлений, а настоящая оптическая щель не может быть достигнута (рис. 18.9, а).

Напротив, в решетке типа алмаза (две fcc-решетки, вдвинутые друг в друга на $1/4 \langle 111 \rangle$) завершенная фотонная щель возможна [1054] (рис. 18.10). Недавно было предсказано образование большой фотонной запрещенной зоны в периодической матрице спиралей [1055] (рис. 18.11). Способом получения таких экзотических структур является малоугловое осаждение (GLAD) [1056]. Другими методами изготовления структур произвольной геометрии внутри материала матрицы являются двухфотонная литография или двухфотонная голография. Другим типом PBG-структур являются так называемые обращенные опалы. Первой стадией их приготовления является осаждение или самосборка плотноупакованных сферических структур, например из монодисперсного сферического кремния. Промежутки между сферами

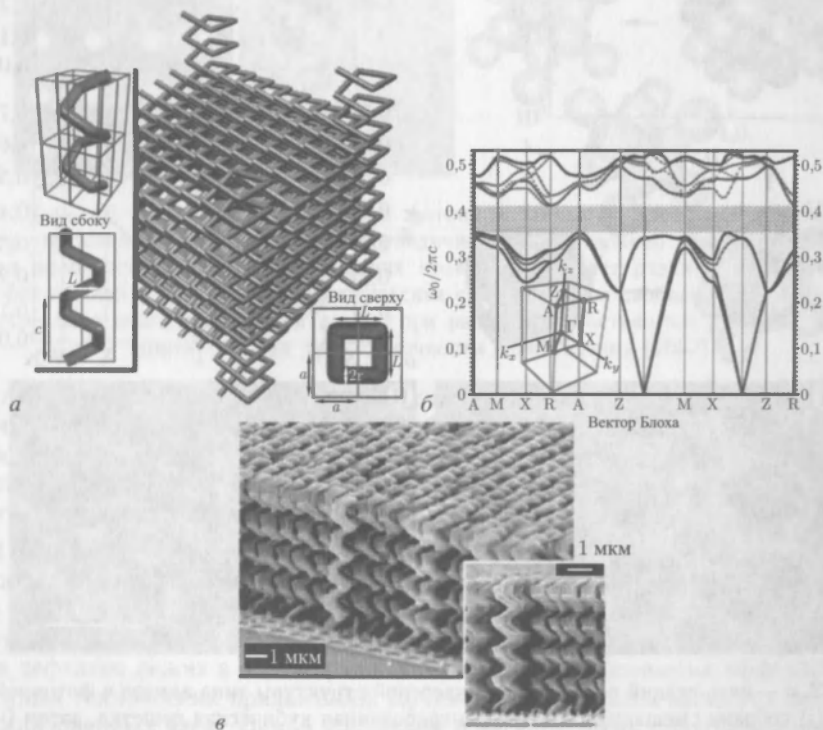


Рис. 18.11. а — тетрагональный фотонный кристалл с квадратными спиралями и 30 % заполнением твердой фракцией. Угловые спирали кристалла для наглядности выделены цветом и высотой. Тетрагональная решетка характеризуется постоянными решетки a и b . Геометрия квадратной спирали проиллюстрирована врезками и характеризуется ее шириной L , радиусом цилиндра r и шагом спирали c . Верхняя левая врезка показывает скручивание отдельной спирали вокруг четырех элементарных ячеек. б — зонная структура такого фотонного кристалла с параметрами $[L, C, r] = [1, 6, 1, 2, 0, 14]$ и коэффициентом заполнения спиралью, равным 30%. Длины даны в единицах a постоянной решетки. Ширина фотонной щели (PBG) составляет 15,2 % относительно частоты ее центра для структуры с диэлектрической постоянной среды (матрицы) $\epsilon_b = 1$, а спирали $\epsilon_s = 11,9$. Положение точек высокой симметрии показано на врезке [1055], с разрешения © 2001 AAAS. в — косой и фронтальный виды тетрагональной структуры квадратных спиралей, выраженных с использованием осаждения под скользящими углами (GLAD-процесс) [1056], с разрешения © 2002 ACS

заполняют какой-либо средой с высоким показателем преломления, после чего исходный сферический трафарет удаляют травлением либо растворением. Такого рода структуры (рис. 18.12, *а*) имеют фотонную щель (рис. 18.12, *б*), если показатель преломления заполняющей среды достаточно велик ($> 2,85$) [1057]. Щель в этом случае оказывается между четвертой и пятой зонами. Таблица 18.1 предлагает названия подобных экзотических PBG-структур и их свойства.

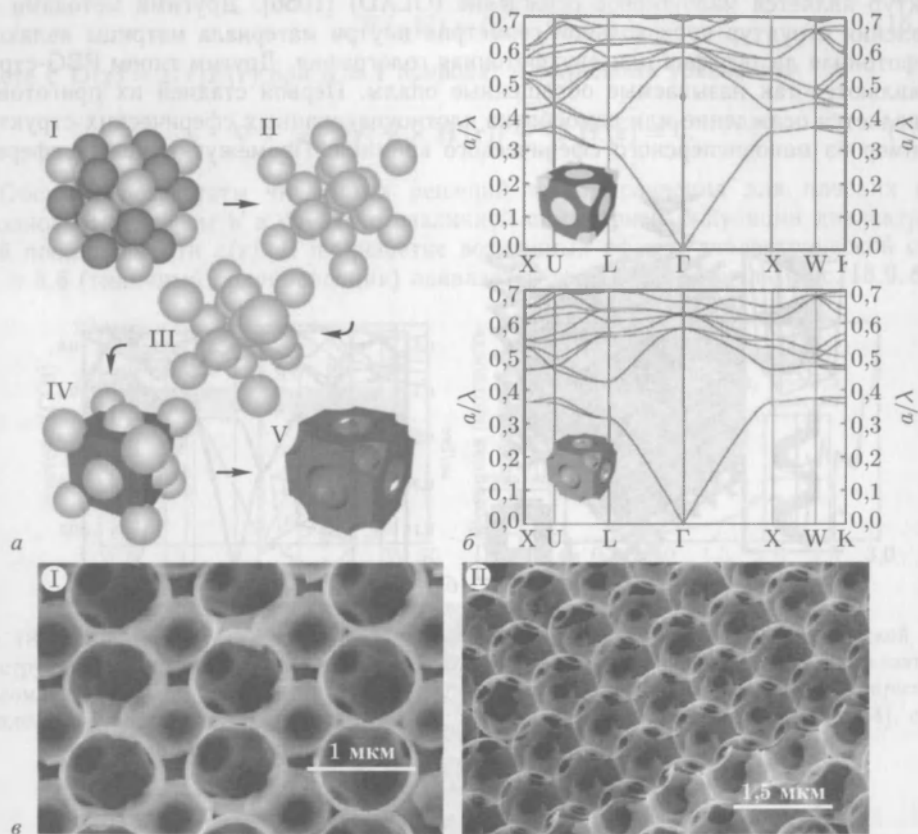


Рис. 18.12. *а* — пять стадий образования инверсной структуры типа алмаза с фотонной щелью. Сначала (i) собрана смешанная объемноцентрированная кубическая решетка, затем (ii) удаляется латексная подрешетка, после чего структура спекается (iii) до соотношения частей $\sim 50\%$, затем (iv) происходит инфильтрация кремния или германия и, наконец, (v) удаление кварца. *б* — фотонная зонная диаграмма (верхняя панель) композитной системы кремний/кварц (опаловый алмаз) и (нижняя панель) — воздушные сферы в кремнии, образовавшиеся после вытравливания кварца. Заполнение кремнием 50%. Врезки показывают структуры в реальном пространстве, [1065] с разрешения © 2001 AIP. *в* — SEM-изображения внутренних граней кремниевого инверсного опала: (110) грань (i), (111) грань (ii). С упрощениями из [1066], с разрешения Nature © 2000 Macmillan Magazines Limited

18.1.6. Влияние разупорядочения. Реальные материалы и структуры с фотонной щелью отличаются от идеальных, строго периодических систем небольшими отклонениями положения, а возможно также и размером диэлектрических «атомов». Это схематически показано на рис. 18.13, *а*. Отличие реальной от идеальной структуры описывается пространственным (биполярным) распределением $\Delta\epsilon(\mathbf{r})$, которое

действует как источник рассеяния и вызывает тем самым экспоненциальное затухание когерентных лучей, распространяющихся сквозь фотонный кристалл на расстояние l , называемое «средней длиной свободного пробега (затухание)». После

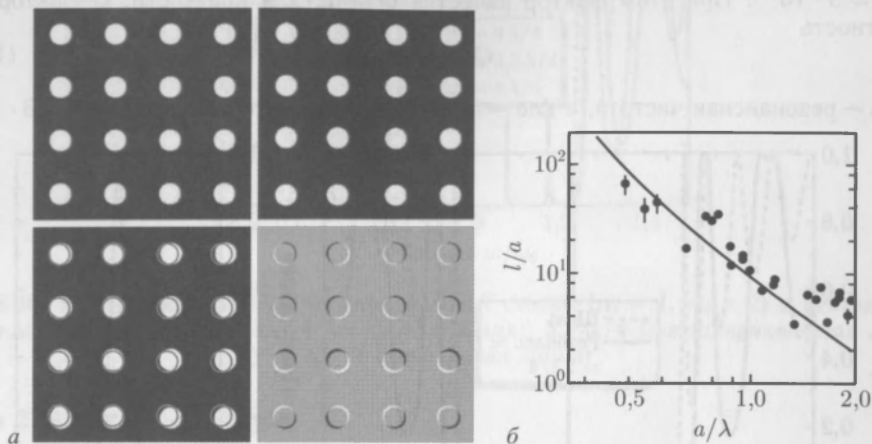


Рис. 18.13. *а* — схематическая структура с фотонной щелью с идеальной (верхняя левая панель) и нарушенной (верхняя правая) периодичностями. В нижней левой неупорядоченная структура наложена на идеальную. Нижняя правая показывает разницу между идеальной и разупорядоченной структурами. *б* — оптическая средняя длина свободного распространения в структуре типа опала с фотонной щелью при различных постоянных решетки. Сплошная линия — теория для 5% точности изготовления [1067]

прохождения этого расстояния световой луч превращается в диффузионный световой поток, что нарушает функциональность любых фотонных интегральных схем. Экспериментально для опалов, изготовленных с 5%-й точностью, средняя длина затухания была измерена (рис. 18.13, *б*) и составляла $l \approx 10\lambda$ для систем с постоянной решеткой $a \approx \lambda$, где λ — длина волны фотонов.

18.1.7. Моды, обусловленные дефектами. Подобно тому, как идеально периодическое упорядочение атомов приводит к образованию зонной структуры энергетического спектра электронов, в идеально периодической диэлектрической структуре формируется структура фотонных зон. Как мы знаем из физики полупроводников, влияние дефектов лежит в основе ряда интереснейших физических эффектов и многочисленных технических приложений. Ярким примером здесь являются формирование локализованных электронных состояний в легированных полупроводниках и рекомбинационный процесс на таких локализованных центрах. Аналогично, и в PBG-структурах встречаются точечные дефекты (отдельные отсутствующие ячейки) и линейные дефекты, когда отсутствующие ячейки выстроены в линию (прямую либо наклонную, либо ориентированы под острыми углами). Такие дефекты формируют локализованные состояния, т. е. области слабой локализации. В случае линейных дефектов мы здесь имеем дело с волноводами, использование которых может помочь в решении проблем миниатюризации фотонных и оптоэлектронных интегральных схем.

1D-Модель

Возвратимся снова к нашей теории одномерного рассеяния с целью создания модели дефекта. Простейшим дефектом будет, например, изменение толщины n_2 области в центральном слое четверть-волновой отражательной «стопки». Для численного примера выберем $N = 11$, $n_1 = 1$, $n_2 = 2$.

На рис. 18.14 показаны кривые пропускания ненарушенной четвертьволновой стопки и стопки с микрорезонатором в центре с $n_2 d_2^{\text{center}} = 2\lambda_0/4 = \lambda_0/2$. В последнем случае в центре щели $\omega = \omega_0$ возникает весьма острый пик пропускания с $\Delta\omega = 3 \cdot 10^{-4}$. При этом фактор качества Q или, для краткости, Q -фактор, или добротность

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}, \quad (18.31)$$

где ω_0 — резонансная частота, а $\Delta\omega$ — ширина линии, которая составляет $3,3 \cdot 10^3$.

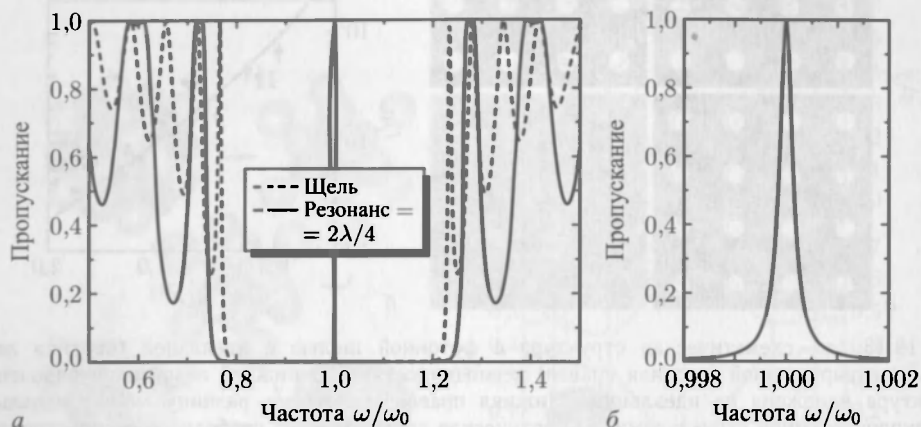


Рис. 18.14. Мода дефекта в 1D-фотонной щели: *a* — пропускание четвертьволновой стопки $N = 11$, демонстрирующее фотонную щель ($n_1 = 1$, $n_2 = 2$) (штриховая линия), и микрорезонатор (сплошная линия) в центре стопки с широкой $\lambda_0/2n_2$ -областью (вместо $\lambda_0/4$). *б* — относительная ширина центральной моды около $3 \cdot 10^{-4}$

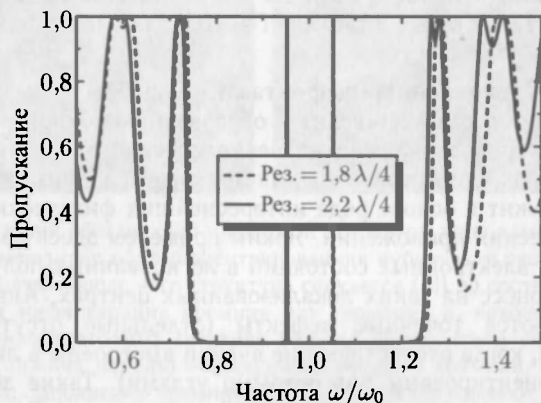


Рис. 18.15. Пропускание $N = 11$ четвертьволновой стопки ($n_1 = 1$, $n_2 = 2$) с дефектом в центральной ячейке, где толщина n_2 -области равна либо $1,8\lambda_0/4$ (штриховая линия), либо $2,2\lambda_0/4$ (сплошная)

Если изменяется толщина (рис. 18.15), мода аномального пропускания оказывается сдвинутой от центра щели. Аналогичная ситуация возникает и при наличии в центре стопки резонатора более высокого $n_1/2$ порядка, например когда $n_2 d_2^{\text{center}} = 4\lambda_0/4 = \lambda_0$ (рис. 18.16).

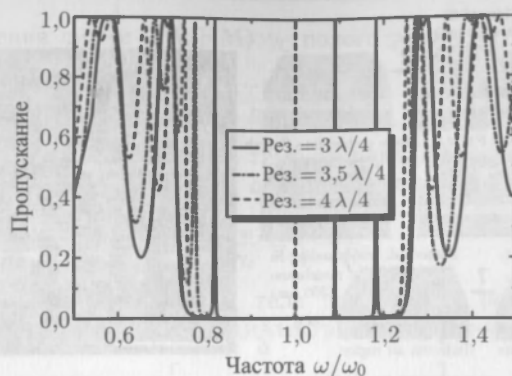


Рис. 18.16. Пропускание $N = 11$ четвертьволновой стопки ($n_1 = 1$, $n_2 = 2$) с центральным дефектом толщины n_2 -слоя: $3\lambda_0/4$ (сплошная линия), $3,5\lambda_0/4$ (штрихпунктирная линия) и $4\lambda_0/4$ (штриховая линия)

Моды 2D- или 3D-дефектов

Пример 2D волноводного распространения приведен на рис. 18.17. Точечные дефекты могут быть использованы для фильтрации высокого разрешения требуемых длин волн. Эмиттеры, окруженные материалом с фотонной щелью с дефектной модой, будут излучать свет только в дефектную моду, обеспечивая спектральную фильтрацию и острую направленность излучения.

18.1.8. Взаимодействие с электронными резонансами. В излучающих с поверхности лазерах с вертикальным резонатором (см. 22.4.14) оптические дефектные моды в одномерной диэлектрической структуре взаимодействуют с электронными возбуждениями, такими как экситон в квантовой яме или квантовой точке. В простейшем случае осциллятор должен излучать в резонансную моду, так как в брэгговской зоне других мод просто не существует. Следовательно, энергия эмиссии отдается и фиксируется в резонансной моде. Однако фотонная мода (полевой осциллятор) и электронный осциллятор образуют связанную систему, для описания которой, в принципе, необходима квантовая электродинамика. Оба эти осциллятора периодически обмениваются энергией с так называемой частотой Раби. Аналогичные явления исследуются и в системе атомов, взаимодействующих с резонатором. Необходимым условием возможности наблюдения таких осцилляций является достаточно длительность периода, когда энергия сосредоточена в резонаторе, что можно выразить как [1067, 1069] (ср. (18.37))

$$\alpha d \gg 1 - R \approx \frac{\pi}{Q}, \quad (18.32)$$

где α — коэффициент поглощения света за счет электронных переходов, d — длина поглощающей среды, R — отражение зеркала резонатора, а Q — его добротность (18.31). Эта ситуация называется режимом сильной связи, поскольку приводит к антипересечению (расталкиванию) дисперсионных кривых мод резонатора и электронного резонанса. В режиме слабой связи, при малом поглощении, резонансы пересекаются (внутри своих ширин). При резонансе интенсивность эмиссии осциллятора в моду резонатора усиливается, а его время жизни сокращается (эффект Парселла), который будет обсужден ниже, в разделе 18.2.2.

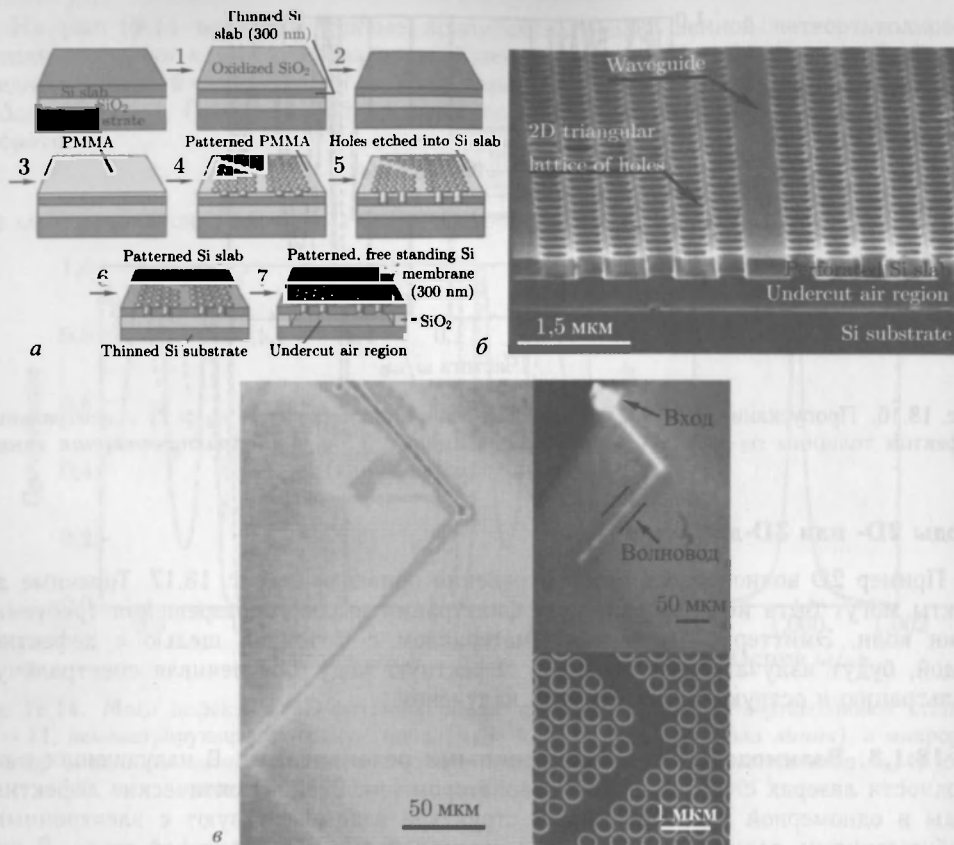


Рис. 18.17. 2D-фотонный кристалл с волноводом. а — принцип изготовления, б — SEM-изображение структуры, в — 90-градусный изгиб световода [1070], с разрешения © 2000 AIP

Пропускание T -резонатора Фабри-Перо с двумя одинаковыми зеркалами (без потерь) с пропусканием $T_m = 1 - R_m$ определяется формулой

$$T(\omega) = \frac{T_m^2 \exp(-2L\alpha(\omega))}{|1 - R_m \exp(i2n^*L\omega/c)|^2} \quad (18.33)$$

с комплексным показателем преломления $n^* = n_k + ik = \sqrt{\epsilon}$ и $\alpha = 2\omega\kappa/c$ (ср. (9.10)). Для полого резонатора с малым исходным поглощением α_B и коэффициентом преломления $n_r = n_B$ резонанс происходит, когда фазовый сдвиг $2n_B L\omega/c$ равен целому числу, умноженному на 2π , т. е. когда

$$\omega_m = m \frac{\pi c}{n_B L}, \quad (18.34)$$

где $m \geq 1$ — натуральное число. В окрестности резонанса, т. е. для $\omega = \omega_m + \delta\omega$, разлагая $\exp(2n_B L\omega/c) \approx 1 + i2n_B L\delta\omega/c$, получим из (18.33) для пропускания лоренциан

$$T(\omega) \approx \frac{T_m^2 \exp(-2L\alpha(\omega))}{|1 - R_m (1 + i2n_B L\delta\omega/c)|^2} = \frac{(T_m/R_m)^2 \exp(2L\alpha(\omega))}{(\delta\omega)^2 + \gamma_c^2}. \quad (18.35)$$

При этом для уширения линии (HWHM) γ_c полого резонатора будем иметь

$$\gamma_c = \frac{1 - R'}{R'} \frac{c}{2n_B L}, \quad (18.36)$$

где $R' = R_m \exp(-2L\alpha)$. Следовательно, темп распада (фотонных потерь резонатора) пропорционален сумме $T_m + \alpha_B L$, если оба слагаемых малы. Фактор качества для m -го резонанса

$$Q = \frac{\omega_m}{2\gamma_c} \approx \frac{\omega_m}{1 - R'}. \quad (18.37)$$

Наличие электронного резонанса в теле оптического резонатора описывается соответствующим образом измененной диэлектрической функцией (ср. (D.11))

$$\varepsilon = n_B^2 \left[1 + \frac{f}{1 - (\omega^2 + i\omega\Gamma)/\omega_0^2} \right] \quad (18.38)$$

и соответственно показателем преломления ($n(\omega) = \sqrt{\varepsilon}$) (D.13a,б). При резонансе частот оптического и электронного осцилляторов, т.е. когда $\omega_m = \omega_0$, решение для условий резонанса $2n_r \omega L/c = m2\pi$ получается с использованием (18.34) из соотношения

$$n_r(\omega) = m \frac{\pi c}{\omega L} = n_B \frac{\omega_m}{\omega}. \quad (18.39)$$

Графическое решение (рис 18.18, а) дает три точки пересечения левой и правой частей равенства (18.39). При очень высоком поглощении центральному решению ($\omega = \omega_0$) отвечает ничтожное пропускание. Два других решения¹⁾ дают частоты связанных нормальных колебаний. При $f \ll 1$ мы используем (D.13a) в (18.39)

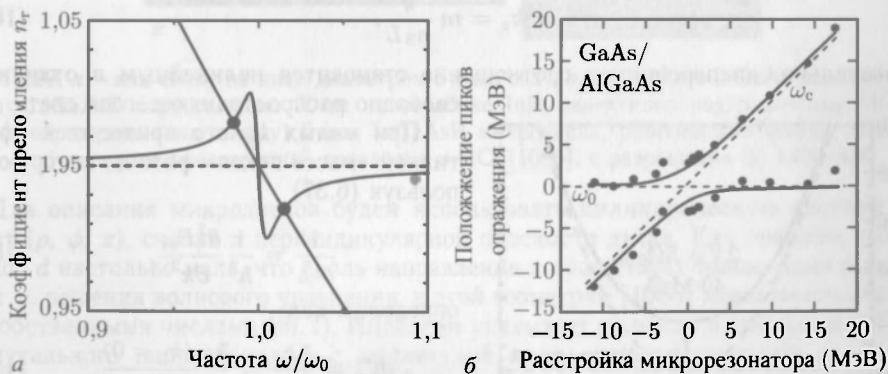


Рис. 18.18. а — графическое представление уравнения (18.39) с двумя решениями, отмеченными кружочками, для $n_\infty = 1$ (штриховая линия), $f = 10^{-3}$, $\Gamma/\omega_0 = 10^{-2}$ и $\omega_0 = \omega_m$. б — положение пика отражения (экспериментальные данные (кружки) при $T = 5$ К) в зависимости от расстройки $\omega_c - \omega_0$ для резонатора с двумя GaAs/AlGaAs зеркалами Брэгга (24/33 пары на фронтальном и тыловом зеркалах) и пять внутренних квантовых ям с близкими резонансными частотами. Сплошные линии — теоретическое согласование по (18.42) с $\Omega_0 = 4,3$ МэВ. Штриховые линии показывают электронный резонанс ω_0 и резонансную частоту микрорезонатора ω_c [1069]

¹⁾ Эти решения существуют только при достаточно большой силе осциллятора $f > (\Gamma/\omega_0)^2$, т.е. в режиме сильной связи, когда $\Omega_0 > 0$. Коэффициент поглощения при этом может быть больше $\Gamma n_\infty/c$.

и находим для расщепления $\pm\Omega_0/2$ двух мод

$$\Omega_{\pm}^2 = f\omega_0^2 - \Gamma^2. \quad (18.40)$$

Эта частота называется частотой Раби. Если диэлектрическую функцию осциллятора подставить в (18.33), получим для Ω_0

$$\Omega_0^2 = f\omega_0^2 - (\Gamma - \gamma_c)^2. \quad (18.41)$$

Расщепление Ω_0 будет наблюдаемым, только если $\Omega_0 \gg \Gamma, \gamma_c$. Если для двух резонансов ω_0 и ω_c ввести так называемую расстройку $\Delta = \omega_c - \omega_0$, расщепление пиков пропускания демонстрирует типичную картину антипересечения двух связанных осцилляторов

$$\Omega^2 = \Omega_0^2 + \Delta^2. \quad (18.42)$$

В экспериментах, как правило, частота электронного резонанса остается фиксированной на ω_0 , а оптический резонатор подстраивается изменением его длины, перпендикулярной подложке (рис. 18.18, б). Детальная теория поляритонов в резонансных структурах изложена в [1071]. Нелинейная оптика нормальных связанных колебаний в полупроводниковых резонаторах обсуждается в [1072].

Дисперсия поляритонов резонатора (в плоскости) зависит от силы связи. Прежде всего запишем для дисперсии фотонов

$$E_{ph}(k) = \hbar\omega = \hbar ck = \hbar c (k_{\parallel}^2 + k_z^2)^{1/2}, \quad (18.43)$$

где k_{\parallel} — волновой вектор в плоскости, а величина k_z определяется условиями резонанса $k_z = \omega_m/c$, что с использованием (18.34) дает

$$k_z = m \frac{\pi}{n_B L}. \quad (18.44)$$

Следовательно, дисперсионное соотношение становится нелинейным в отличие от свободно распространяющегося света.

При малых k_{\parallel} это приводит к эффективной «массе покоя» фотона, которую, используя (6.37)

$$\frac{1}{m_{ph}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_{ph}}{\partial k^2}, \quad (18.45)$$

определим как

$$m_{ph}^* = \frac{\hbar k_z}{c} = \frac{\hbar\omega(k_{\parallel}=0)}{c^2}. \quad (18.46)$$

Предположим теперь, что электронный осциллятор находится в резонансе с фотонной дисперсией при $k_{\parallel} = 0$, т.е. $E_{el} = \hbar\omega(k_{\parallel}=0)$. Будем считать дисперсию электронного резонанса равной нулю, поскольку экситонная масса много больше фотонной (18.46). При этом получаем похожее на (6.46) уравнение на собственные значения

$$\begin{bmatrix} E - E_{ph} & V \\ V & E - E_{el} \end{bmatrix} = 0, \quad (18.47)$$

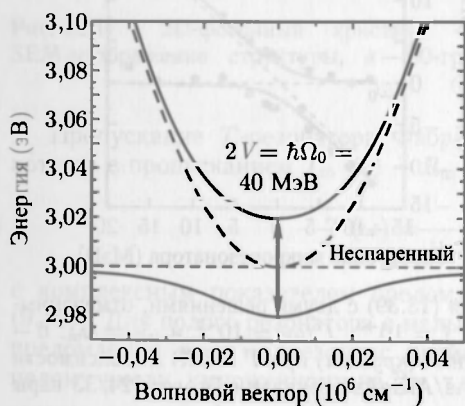


Рис. 18.19. Дисперсия резонансной фотонной моды и электронного резонанса с $E_{el} = 3$ эВ (штриховая линия) и связанные моды (сплошная линия) для $2V = 40$ мэВ

с двумя решениями, отвечающими верхней и нижней ветвям спектра поляритонов резонатора, показанных на рис. 18.19. Их расщепление при $k_{\parallel}=0$ равно $2V$ и в соответствии с [1071] параметр связи V можно выразить через частоту Раби Ω_0 , $V = \hbar\Omega_0/2$ (18.40) [1071]. Экспериментально определены энергии расщепления для резонансных пар на основе: InAlGaAs 3–15 МэВ [1069, 1073–1076]; CdZnTeSe — 17–44 МэВ [1077]; AlInGaN — 6–60 МэВ [1078–1082] и ZnO 78 МэВ [1083]. Возможна бозе-эйнштейновская конденсация поляритонов резонатора в минимуме дисперсии при $k_{\parallel}=0$. В [1084] сообщалось о стимулированном рассеянии и усилении резонансных поляритонов.

18.2. Микрорезонаторы

18.2.1. Микродиски. Микродиск — это цилиндрический резонатор с толщиной d , малой по сравнению с его радиусом R . Для изготовления этих элементов используются литография и селективное травление полупроводниковых гомо- и гетероструктур. Для изготовления контактов к отдельным дискам может использоваться обратное травление подложки (рис. 18.20).

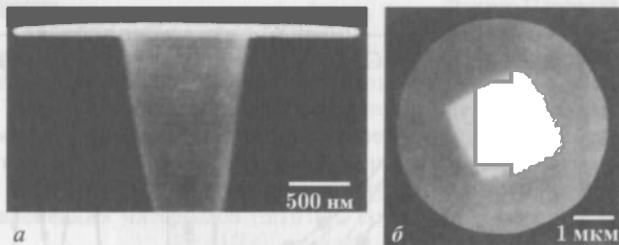


Рис. 18.20. *а* — вид сбоку на диск диаметром 3 мкм, содержащий 10 нм InGaAs квантовую яму между InGaAsP барьерами по 20 нм на столбике InP, селективно подтравленном HCl. *б* — STM-изображение (вид сверху) 5 мкм InGaAsP микродиска, ромбовидная форма пьедестала обусловлена анизотропией травления в HCl [1085], с разрешения © 1992 AIP

Для описания микродисков будем использовать цилиндрическую систему координат (ρ, ϕ, z) , считая z перпендикулярной плоскости диска. Как правило, толщина дисков d настолько мала, что вдоль направления z существует только одна мода. Моды, т. е. решения волнового уравнения, в этой геометрии [1086] характеризуются двумя собственными числами (m, l) . Индекс m указывает на число нулей функции вдоль азимутального направления ϕ с амплитудой поля, пропорциональной $\exp(\pm im\phi)$. Следовательно, за исключением $m = 0$, остальные моды двукратно вырождены. Моды с $\varepsilon_z = 0$ называют ТЕ-модами. Такая поляризация предпочтительна для эмиссии. Индекс l обозначает число нулей функции в радиальном направлении. Заметим, что только моды с $|m| = 1$ имеют ненулевую интенсивность на оси диска, т. е. при $\rho = 0$. У всех остальных мод интенсивность в центре диска стремится к нулю.

Интенсивность света в модах типа «шепчущей галереи» преимущественно сосредоточена у окружности диска, как показано на рис. 18.21, *а*. Поскольку оказывается, что свет может покидать дисковый резонатор только через моды с малой интенсивностью, эти устройства эффективно «захватывают» свет. Соответствующий Q -фактор (18.31) достигает экстремально высоких величин $\sim 10^4$. Для вывода же излучения из дисков были разработаны так называемые деформированные резонаторы, например с дефектом в форме выступа [1087]. Деформированные резонаторы более подробно обсуждаются в последующих разделах главы.

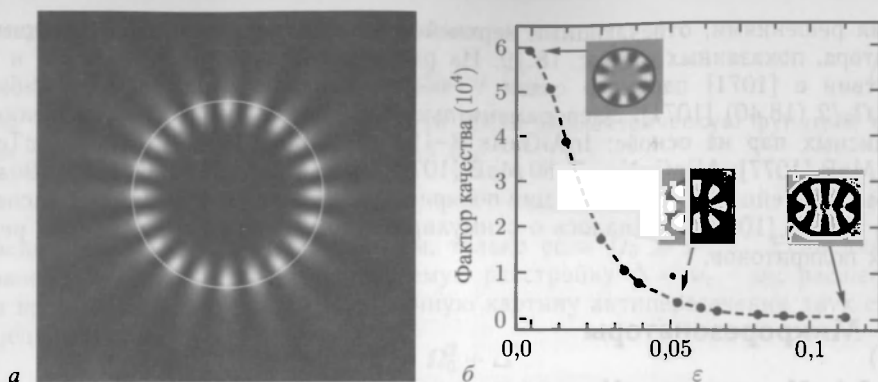


Рис. 18.21. *a* — поле интенсивности для моды шепчущей галереи (10,0) (ТМ-поляризация) для диска радиусом 1 мкм (белая линия) и $n = 1,5$. Размер поля изображения 4×4 мкм². *б* — теоретически рассчитанный фактор качества 2-мкм InP микродиска как функция деформационного параметра (18.49). Врезки показывают (8,0) моды шепчущей галереи с длиной волны 1,55 мкм для $n = 3,4$ [1088]

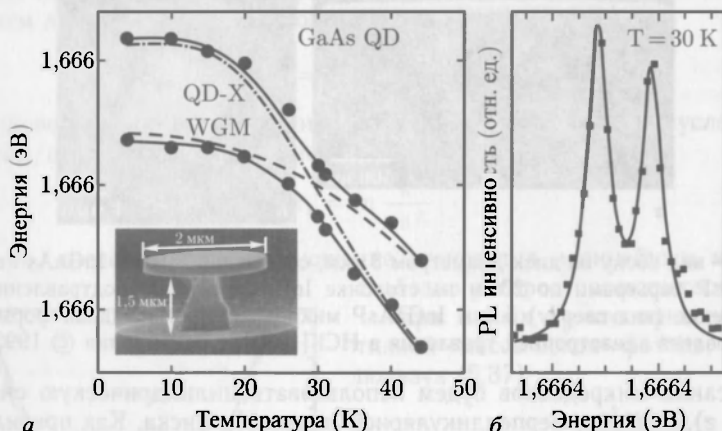


Рис. 18.22. Сильно связанный экситон в квантовой точке (QD) (обусловленный монослойной флуктуацией в 13 монослойной квантовой яме GaAs/Al_{0,33}Ga_{0,67}As с WGM в микродиске диаметром 2 мкм (врезка)). *a* — антипересечение верхнего и нижнего пиков при различных температурах. Символы — экспериментальные данные, сплошная линия — теория, учитывающая взаимодействие. Штриховая и штрихпунктирные линии показывают ожидаемый температурный сдвиг WGM моды (экситонной энергии). *б* — спектр фотолуминесценции в точке антипересечения ($T = 30$ K). Экспериментальные данные и согласующая кривая (сплошная линия) [1089]

Моды сильно связанных QD-экситонов в шепчущей галерее показаны на рис. 18.22, где антипересечение наблюдается при низких температурах. Подстройка спектра достигается вариациями температуры. Поведение аналогичных систем в режиме слабой связи иллюстрирует рис. 18.24.

18.2.2. Эффект Парселла. В соответствии с золотым правилом Ферми (18.1) вероятность оптического перехода пропорциональна плотности подходящих оптических мод (конечных состояний). Если плотность таких мод повышена по сравнению

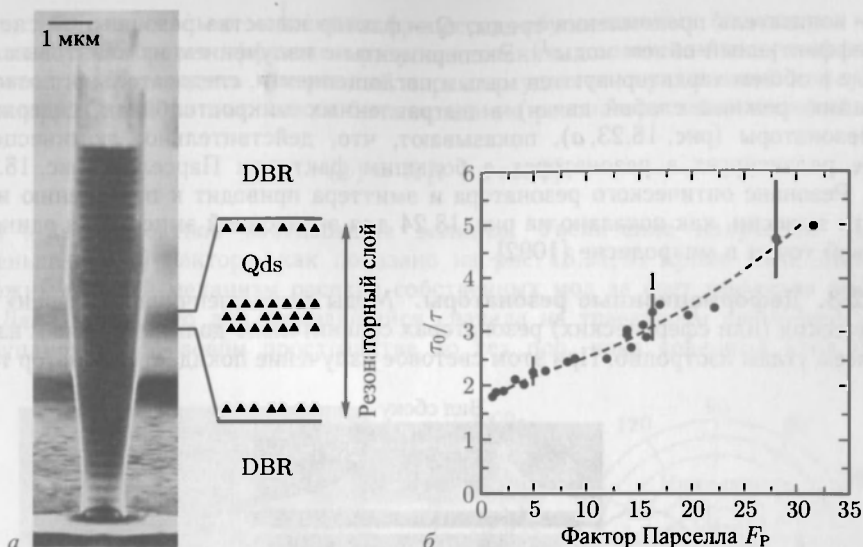


Рис. 18.23. *а* — микростолбик с МВЕ-выращенной GaAs/AlAs DBR и резонатор, содержащий 5 слоев InAs квантовых точек. Столбик получен ионно-реактивным травлением [1090], с разрешения © 1998 APS. *б* — экспериментальные значения времени затухания люминесценции из квантовой точки в резонаторе (в единицах внерезонаторного времени жизни $\tau_0 = 1,1$ нс, близкого к аналогичному времени для квантовой точки в объеме) для разных микростолбиков с отличающимися значениями фактора Парселла. Показанные границы ошибок отвечают точности измерения временных интервалов (± 70 пс), штриховая линия — сглаживающая кривая. Из [1090], с упрощениями

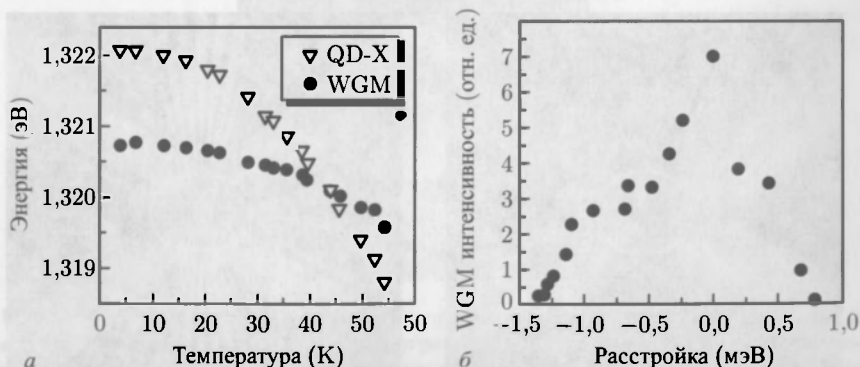


Рис. 18.24. *а* — температурная зависимость энергетического положения моды шепчущей галереи (WGM) AlGaAs/GaAs микродиска диаметром 5 мкм с добротностью ($Q = 6500$) и одно-экситонным резонансом с одиночной InAs квантовой точкой внутри диска. *б* — интенсивность WGM-моды как функция расстройки $E_{WGM} - E_{QD-X}$ от экситонного резонанса одиночной QD.

Для всех приведенных данных плотность возбуждения была 15 Вт/см^2 [1092]

с ее значением для вакуума (18.2), в результате оптического резонанса время жизни электронного состояния уменьшается на так называемый фактор Парселла [1091]

$$F_P = \frac{3}{4\pi^2} Q \frac{(\lambda/n)^3}{V}, \quad (18.48)$$

где n — показатель преломления среды, Q — фактор качества резонансной системы, а V — эффективный объем моды¹⁾. Эксперименты с излучением из квантовых точек (которые в общем характеризуются малым поглощением и, следовательно, позволяют реализацию режима слабой связи) в вытравленных микростолбиках, содержащих микрорезонаторы (рис. 18.23, а), показывают, что, действительно, люминесценция быстрее релаксирует в резонаторах с большим фактором Парселла (рис. 18.23, б) [1090]. Резонанс оптического резонатора и эмиттера приводит к повышению интенсивности эмиссии, как показано на рис. 18.24 для экситонной эмиссии из одиночной квантовой точки в микродиске [1092].

18.2.3. Деформационные резонаторы. Моды типа «шепчущей галереи» в цилиндрических (или сферических) резонаторах сравнительно долгоживущие и излучают по всем углам изотропно. При этом световое излучение покидает резонатор только

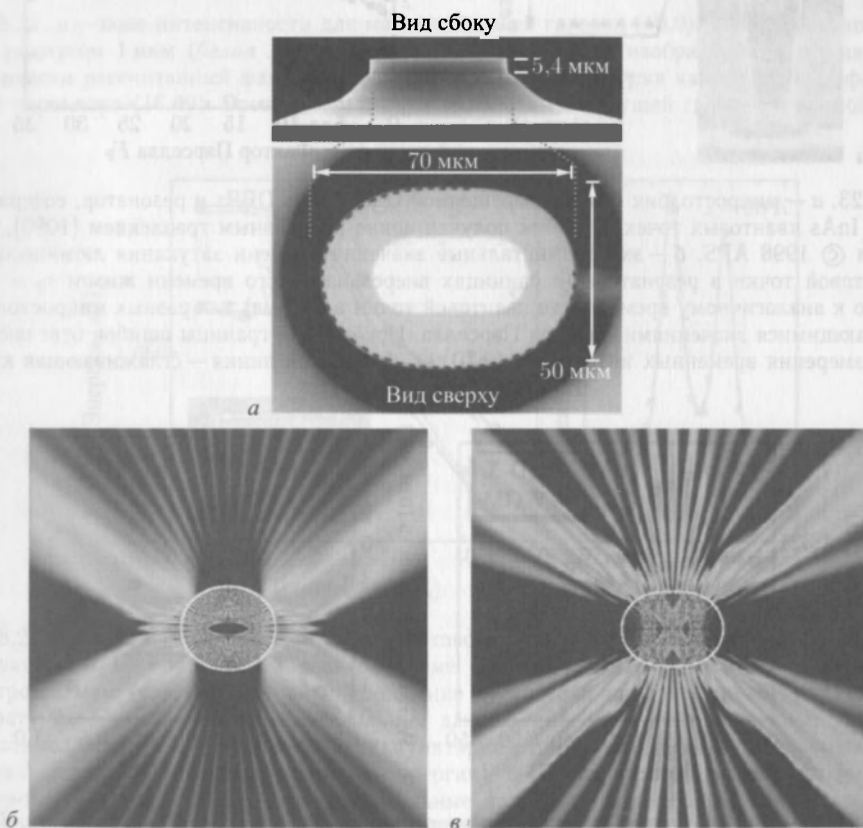


Рис. 18.25. а — SEM-изображение квадрупольного цилиндрического лазера с деформационным параметром $\epsilon \approx 0,16$ и наклонным InP пьедесталом. Светло-серые области на виде сверху — электрические контакты. б — рассчитанная картина интенсивности в области ближнего поля от хаотической моды шепчущей галереи при $\epsilon = 0,06$ и $n = 3,3$. в — рассчитанная картина интенсивности в области ближнего поля для моды типа галстук-бабочка при $\epsilon = 0,15$. Длина малой оси эллипсов в (б) и (в) была равна 50 мкм [1094], с разрешения © 1998 AAAS

¹⁾ V определяется как пространственный интеграл интенсивности вакуумного поля, деленный на его максимальную величину.

за счет экспоненциально медленных процессов, обусловленных бесконечно малыми утечками (пренебрегая эффектами разупорядочения, такими как поверхностные шероховатости). Преодолеть изотропный характер удастся определенной деформацией резонатора. Одной из них может быть придание резонатору эллиптической формы, когда

$$r(\phi) = R[1 + \varepsilon \cos \phi], \quad (18.49)$$

где $1 + 2\varepsilon$ — аспектное соотношение эллипса. Увеличение излучения приводит к уменьшению Q -фактора, как показано на рис. 18.21, б. Кроме того, становится возможным новый механизм распада собственных мод за счет эффектов преломления. Дело в том, что луч, находящийся сначала на траектории шепчущей галереи диффундирует в фазовом пространстве до тех пор, пока конечный угол падения

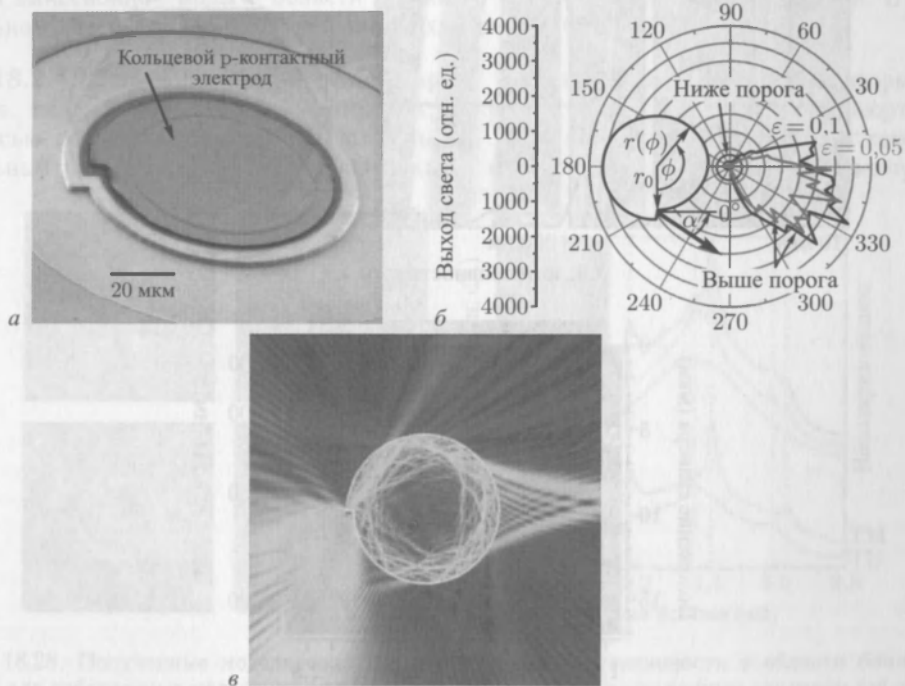


Рис. 18.26. а — SEM-изображение лазерного диода с дисковым микрорезонатором радиусом 50 мкм. Кольцевой p-контактный электрод ограничивает область, из которой носители инжектируются в микродиск, где и происходит стимулированная эмиссия. б — угловое распределение интенсивности излучения лазерного диода со спиральным микродиском ниже и выше порога. Радиус спирального микродиска был равен 250 мкм, а параметры деформации $\varepsilon = 0,05$ (серый) и $\varepsilon = 0,10$ (черный). Нулевым углом здесь выбрано направление луча перпендикулярного к плоскости спиральной «зарубки», как это показано на врезке. Отметим, что ниже порога лазера излучение достаточно изотропно и не зависит от величины деформационного параметра. Напротив, выше порога срабатывания лазера излучение оказывается существенно ориентированным в области углов близ $\alpha = 25^\circ$. Измеренная расходимость излучения в области дальнего поля составила $\sim 75^\circ$ для $\varepsilon = 0,10$ и $\sim 60^\circ$ для $\varepsilon = 0,05$ [496], с разрешения © 2004 AIP. в — результат моделирования распределения интенсивности в области ближнего поля для излучаемой моды с параметром $nkR \approx 200$ и деформацией $\varepsilon = 0,10$ [1097], с разрешения © 2003 AIP

станет меньше критического угла полного отражения (9.3). После этого лучевая динамика становится частично хаотичной [1093].

Другой возможной деформацией цилиндрической геометрии диска является «сплюснутый квадруполь», показанный на рис. 18.25, а. Этот тип деформации может быть параметризован с помощью формулы

$$r(\phi) = R [1 + 2\varepsilon \cos^2(2\phi)]^{1/2}, \quad (18.50)$$

деформационным параметром ε и угловой зависимостью радиуса (18.45). Для малых деформаций моды шепчущей галереи становятся хаотичными и излучаются преимущественно вдоль большой оси резонатора (рис. 18.25, б). Для больших деформаций $\varepsilon \geq 0,14$ характерны сильные и качественные отличия зависимости интенсивности

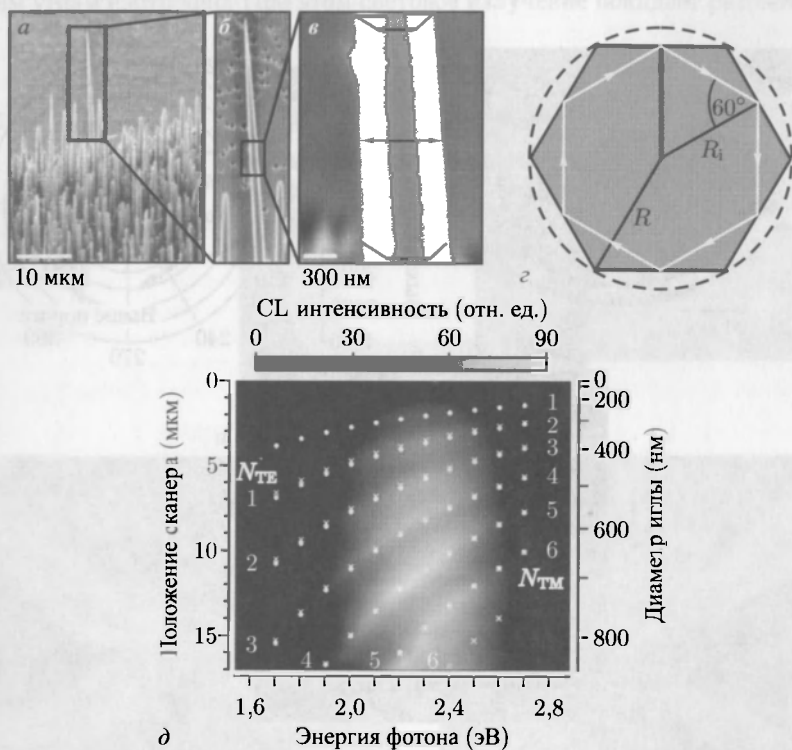


Рис. 18.27. а–в — SEM-изображения наноиголок из ZnO, полученных осаждением под импульсным лазерным излучением. г — схема геометрии поперечного сечения иглы. R_i (R) радиус вписанной (описанной) окружности. Вписанный (описанный) шестиугольник соответствует траектории лучей моды шепчущей галереи длиной $6R_i$ ($6R$). д — двумерный график спектра излучения, записанного при сканировании вдоль продольных осей наноигол. Левая вертикальная ось показывает положение (высоту) сканируемого участка иглы, а правая — значения ее текущего (на данной высоте) диаметра D . Измеренные спектральные максимумы, т.е. энергии WMG световых мод, выглядят полосами яркости, идущими из левого нижнего угла рисунка в правый верхний. Здесь же приведены теоретически рассчитанные (18.52) энергии ТМ-резонансов (белые точки) и соответствующих резонансов с ТЕ-поляризацией (белые крестики). Приведенные расчетные и экспериментальные данные показывают, что с уменьшением диаметра все резонансы систематически сдвигаются в сторону более высоких энергий [1098], с разрешения

излучения от направления в форме «бабочка» [1094], как показано на рис. 18.25, *в*. Было установлено, что мощность оптического лазера с деформированным резонатором растет экспоненциально с увеличением ε ; так, например, при $\varepsilon = 0,2$ выделяемая мощность в 50 раз превышала мощность лазера с круглым резонатором.

Другой модификацией формы микродисков для повышения выходной мощности является спиральный резонатор [1095] (рис. 18.26, *а*). В этом случае зависимость радиуса от угла параметризуется выражением

$$r(\phi) = R \left[1 + \frac{\varepsilon}{2\pi} \phi \right]. \quad (18.51)$$

Экспериментально измеренная угловая зависимость интенсивности излучения представлена на рис. 18.26, *б*. Она имеет ярко выраженный максимум в направлении касательной в области скачка радиуса. Результаты моделирования интенсивности этой эмиссионной моды в области ближнего поля показаны на рис. 18.26, *в*. В спиральном лазере динамика лучей также хаотична [1096].

18.2.4. Гексагональные резонаторы. Гексагональные резонаторы формируются, например, в полупроводниковых микрокристаллах со структурой вюртцита (с осью вдоль продольных осей столбиков). Конусообразный (игольчатый) гексагональный резонатор на основе ZnO показан на рис. 18.27, *а*. Здесь моды шепчущей

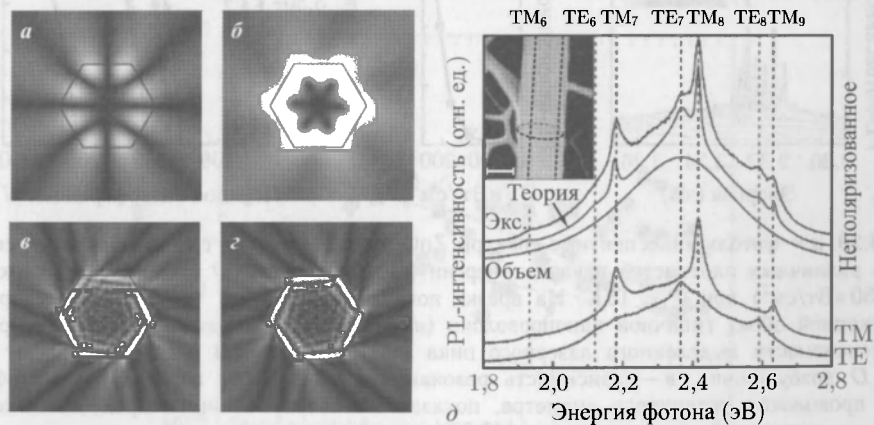


Рис. 18.28. Полученные моделированием распределения интенсивности в области ближнего поля для собственных колебаний (мод) микрорезонаторов с шестигранным сечением (абсолютным значением амплитуды электрического поля отвечает соответствующий «цвет» в линейной шкале «серого»): мода ($N = 4$) с симметрией $-a$ (*а*) и мода $4+$ (*б*) (в обозначениях из работы [1100]) для $n = 2,1$ и $kR = 3,1553 - i0,0748$. Моды $26-$ (*в*) и $26+$ (*г*) для $n = 1,466$ и $kR = 22,8725 - i0,1064$. Показанные моды демонстрируют хиральную структуру. Эмиссия излучения происходит в основном из углов гексагона. *д* — микрофотолюминесцентный спектр одиночного ZnO наностолбика. Три верхних спектра получены для неполяризованного излучения. Кривая, отмеченная подписью «Объем», отвечает немодулированной зеленой люминесценции объемного ZnO. Линия, подписанная «Экс.», показывает экспериментальный микро-PL-спектр исследуемого наностолбика. Экспериментальные спектры, записанные для ТМ- и ТЕ-поляризаций, показаны двумя нижними кривыми соответственно. Кривая, отмеченная как «Теория», показывает результат теоретического расчета формы линии. Вертикальные штриховые линии помогают идентификации частот, соответствующих основным WGM-модам. Врезка показывает SEM-образ исследуемого столбика (масштабный отрезок в ней равен 500 нм). Пунктирные линии отвечают ребрам гексагонального резонатора

галереи модулируют зеленую люминесценцию ZnO [1098]¹⁾. В простейшей модели плоских волн условием резонанса является

$$6R_i = \frac{hc}{nE} \left[N + \frac{6}{\pi} \arctg \left(\beta \sqrt{3n^2 - 4} \right) \right], \quad (18.52)$$

где R_i — радиус внутренней окружности (рис. 18.27, *з*), n — показатель преломления, N — номер моды, коэффициент β для ТМ-волн $\beta_{\text{TM}} = 1/n$, а для ТЕ-поляризации $\beta_{\text{TE}} = n$. Из-за двойного лучепреломления n_{\parallel} (n_{\perp}) необходимо использовать как коэффициент преломления для ТМ- (ТЕ-) поляризации.

Гексагональный резонатор с индексом шепчущей галереи $N = 26$ показан на рис. 18.28, *в, г*, демонстрирующем шестикратно симметричные лучи эмиссии, исходящие из краев гексагона. Отметим, что хотя типичные моды в резонаторах типа шепчущей галереи обычно отвечают большим индексам $N \gg 1$, гексагональным резонаторам характерны моды с малыми N , вплоть до $N = 1$ [1098], как показано на рис. 18.27, *а, б, в*.

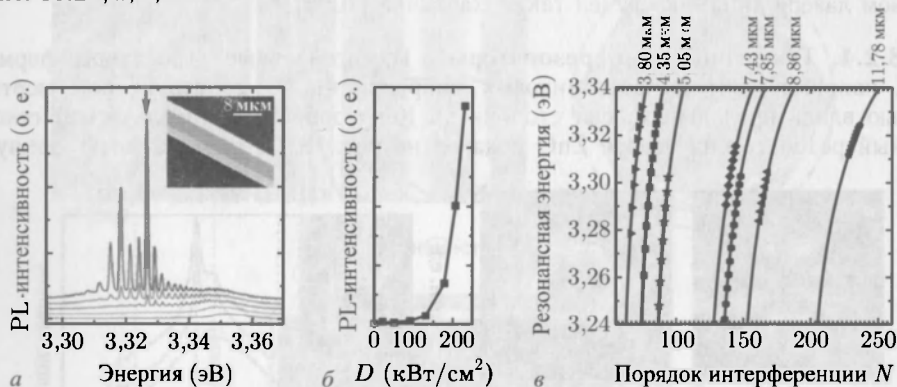


Рис. 18.29. *а* — фотолюминесцентные спектры ZnO микропроволоки с гексагональным сечением для различных плотностей накачки энергии (нижняя кривая $D = 60$ кВт/см², верхняя — $D = 250$ кВт/см²) при $T = 10$ К. На врезке показан полученный туннельной электронной микроскопией образ типичной нанопроволоки ($d = 6,40$ мкм). *б* — зависимость эмитируемой PL-интенсивности выделенного лазерного пика (показан стрелкой в спектре (*а*)) от плотности D возбуждения. *в* — зависимость резонансных энергий от порядка N интерференции в проволоках различного диаметра, показанных сверху. Линии — предсказанные теоретически значения, рассчитанные по (18.52), используя значения диаметров, полученных в SEM-экспериментах. Символами показаны экспериментально наблюдаемые пики [1101]

При высокой оптической накачке моды шепчущей галереи переходят в лазерный режим. Положение пиков близко к зонной щели в спектре электронно-дырочной плазмы (18.52) [1101], как показано для различных диаметров на рис. 18.29.

¹⁾ Заметим, что кроме зеленой люминесценции, показанной на рис. 10.19, здесь существует и неструктурированная зеленая полоса. Ее природа может быть связана с вакансией кислорода [498].

19 ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Прозрачные проводящие оксиды ТСО являются полупроводниками, обладающими одновременно прозрачностью и высокой электропроводностью. Они широко применяются как наружные контакты, например, в солнечных батареях и дисплейных устройствах отображения информации. Эти материалы обычно изготавливаются в виде поликристаллических либо аморфных пленок на стеклянных, полимерных подложках, либо на поверхности полупроводниковых структур. Одним из первых исследованных ТСО является GdO , применяемый в виде пресованных порошков [1102] или в тонкопленочной форме. Рисунок 19.1 иллюстрирует исторический прогресс в части повышения электропроводности главных ТСО-материалов за последние 30 лет. Более полную информацию о ТСО-пленках можно найти в [1103–1105].

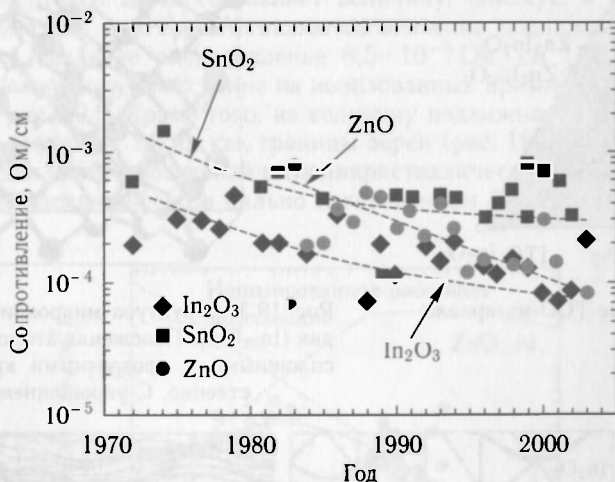


Рис. 19.1. Прогресс повышения электропроводности легированных ZnO (кружки), In_2O_3 (квадратики) и SnO_2 (развернутые квадратики) ТСО-пленок. С упрощением из [1105]

19.1. Материалы

В принципе, любой широкозонный полупроводник ($E_g > 3\text{eV}$) с примесной проводимостью, обусловленной, например, химическими примесями (легированием) либо соответствующими собственными дефектами, может рассматриваться как ТСО. Однако лишь довольно ограниченное число ТСО нетоксичных материалов с хорошей адгезией к классическим полупроводниковым подложкам является достаточно важным для микроэлектроники. Одним из первых технических приложений ТСО был нагрев воздуха плоскими окнами. Как обычно, в полупроводниковой

технологии соответствующая цена определяет пригодность того либо иного материала для его практического использования в технике. Это особенно справедливо для ТСО-материалов, включаемых в конструктив приборов с большой площадью поверхности, таких, как, например, солнечные ячейки, дисплеи, а также большие стеклянные панели электромагнитной защиты перегрева архитектурных конструкций и управления ИК-прозрачностью. Следовательно, соответствующие дешевые ТСО-материалы нужны промышленности в достаточно высоких объемах. В этом смысле очевидными «недостатками» ИТО (оксид индий-олово) являются высокая себестоимость и сравнительно малые объемы производства, что открывает широкое поле применений для имеющегося в изобилии ZnO , легированного алюминием (ZAO). С другой стороны, возможные Cd -содержащие соединения из-за своей токсичности не имеют практического интереса. Также не обсуждается и GaN из-за слишком высокотемпературной технологии. Все практически используемые ТСО-материалы (см. обзор [1106]) содержат либо Zn , Sn , либо In (рис. 19.2).

Практически все ТСО-материалы обладают электропроводностью p -типа. И хотя в литературе имеются сообщения о ТСО p -типа [1107], об их практическом использовании в качестве прозрачных контактов пока ничего не известно.

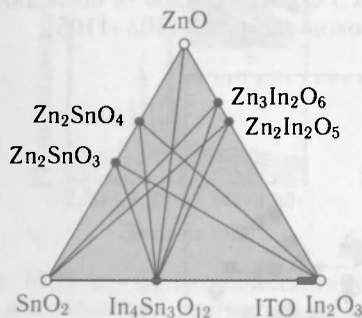


Рис. 19.2. Типичные ТСО-материалы

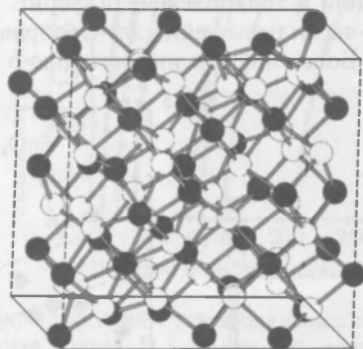


Рис. 19.3. Структура микрокристалла оксида индия ($\text{In}_{32}\text{O}_{48}$). Положения атомов In и O показаны сплошными и прозрачными кружками соответственно. С упрощением из [1109]

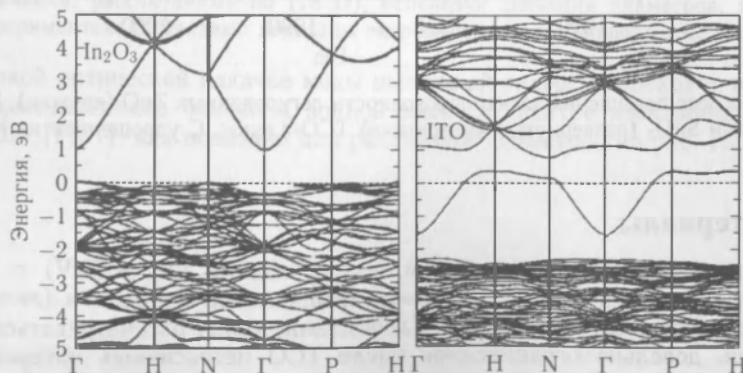


Рис. 19.4. Сравнение структуры энергетических зон In_2O_3 (слева) и $(\text{Sn}_{0.065}\text{In}_{0.935})_2\text{O}_3$ (справа). В обоих слайдах уровень Ферми находится при $E = 0$. С упрощением из [1110]

Термин ИТО объединяет сильно легированные оловом (Sn) оксиды индия In_2O_3 с процентным содержанием Sn в диапазоне 5–10%. Кристаллическая структура In_2O_3 показана на рис. 19.3 [1108]. Влияние замещения в решетке In_2O_3 индия оловом на механические, электрические и оптические свойства ИТО теоретически исследовано в [1109]. На рис. 19.4 приведены зонные структуры чистого In_2O_3 и сильно легированного $(\text{Sn}_{0.065}\text{In}_{0.935})_2\text{O}_3$ (в расчетах каждый шестнадцатый атом In заменялся Sn) [1110]. Можно видеть, что в ИТО несколько меньше запрещенная зона и обусловленный сильным легированием гигантский сдвиг Бурштейна–Мосса. Кроме того, в ИТО возникает дополнительная зонная щель, обусловленная расщеплением нижней зоны проводимости. Механизмы электропроводности аморфных оксидов обсуждаются в [1111].

19.2. Свойства

Удельное сопротивление лучших ТСО-материалов — порядка $10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что на три порядка больше, чем у типичных металлов. Однако именно этот недостаток делает ТСО-материалы прозрачными в видимой области спектра, в то время как металлы прозрачны только в ИК-диапазоне из-за своих слишком высоких плазменных частот (см. раздел 9.7). Механизмом электропроводности ZnO:Al является зонный транспорт, как и в сильно легированных полупроводниках. Типичное значение концентрации носителей здесь составляет величину, близкую к 10^{21} см^{-3} . Одним из лучших результатов для ZnO:Al являются значение подвижности (холловской) $4,76 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и удельное сопротивление $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [1112]. Подвижность носителей здесь лимитирует рассеяние на ионизованных примесях (раздел 8.3.3), как это показано на рис. 19.5. Кроме того, на величину подвижности влияет и рассеяние на структурных дефектах, таких как границы зерен (рис. 19.6) [1113] (ср. рис. 8.4). Заметим, что подвижность носителей в (поликристаллических) ТСО не сильно отличается от величин подвижности в сильно легированном (кристаллическом) кремнии (рис. 8.7).

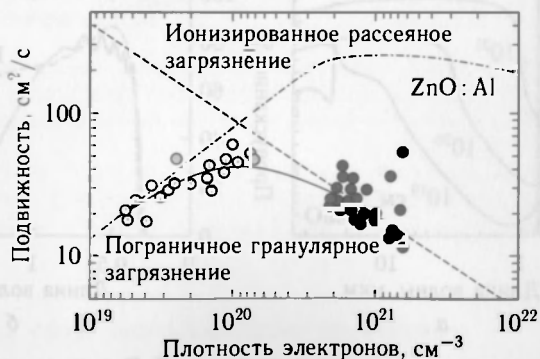


Рис. 19.5. Зависимость холловской подвижности от концентрации носителей (электронов) в тонких пленках ТСО ZnO:Al . Штриховая линия отвечает теории рассеяния импульса на заряженных примесях Брукса–Херинга (с учетом непараболичности электронного спектра). Штрихпунктирная линия — подвижность при доминировании рассеяния на границах зерен, сплошная линия — комбинированная теория. Кружки — данные, полученные на двух отличающихся подмножествах экспериментальных образцов. С упрощением из [1105]

Следует заметить, что электропроводность и прозрачность взаимосвязаны. Сильное легирование ТСО приводит к сужению запрещенной зоны (перенормировка

и сдвиг Бурштейна–Мосса) и возникновению в запрещенной зоне так называемых «хвостов» плотности состояний, приводящих к усилению поглощения видимого излучения. Инфракрасная прозрачность также уменьшается за счет поглощения на свободных носителях и плазменных колебаниях (раздел 9.7). С увеличением концентрации носителей край спектра плазменных колебаний сдвигается в видимый диапазон оптического спектра (рис. 19.7, а), что ограничивает допустимую максимальную концентрацию носителей величиной порядка 10^{21} см^{-3} (точное значение зависит от величины эффективной массы носителей). На рис. 19.7, б сравниваются спектры пропускания двух пленок SnO_2 с различающейся электропроводностью.

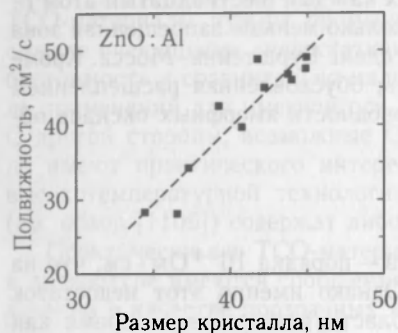


Рис. 19.6. Зависимость холловской подвижности от размера кристаллитов в ZnO:Al пленках различной толщины. Экспериментальные данные из [1105] показаны символами, штриховая линия показывает тенденцию изменений

(макс. $50 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) ограничивает минимальное удельное сопротивление ТСО (равно как и других прозрачных проводников) величиной около $4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [1115].

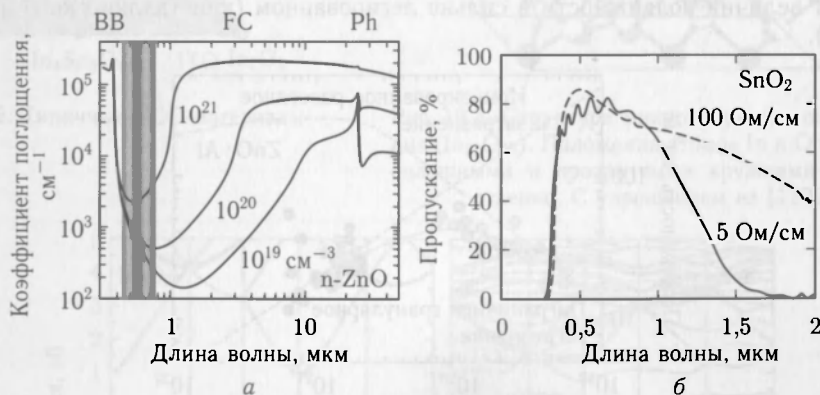


Рис. 19.7. а — спектр поглощения света электронного ZnO при различных концентрациях электронов. Спектры синтезированы на основе эллипсометрии тонких пленок. Серым выделен видимый диапазон спектра. Указаны области спектра с доминированием поглощения света по механизмам межзонных переходов (ВВ), поглощения на свободных носителях (FC) и фононного поглощения (Ph). б — спектры пропускания двух SnO_2 -пленок, различающихся величиной электропроводности. С упрощением из [1114]

20.1. Введение

Одним из простейших полупроводниковых приборов является диод. Это так называемый «двухполюсник», т. е. прибор с двумя контактами электрода. Наиболее известное свойство диода — это его выпрямительная характеристика. Подобная функция эрберов впервые была обнаружена в газопроводных трубках (электровакуумных приборах) (рис. 20.1), разработчик которых впервые наблюдал явление, которое впоследствии назвали «эффект Эддингса». Электроны, которые переносятся через вакуум к диоду, если тот находится под положительным потенциалом. Технология создания полупроводниковых диодов ведет к их чрезвычайной миниатюризации, интеграции с другими устройствами (в планарной технологии) и снижению себестоимости производства.

ПРИМЕНЕНИЯ



Рис. 20.1. а — Схематическое изображение вакуумного диода. Электроны летят от нагретого катода к аноду, когда последний находится под положительным потенциалом; б — Первый диодный «вакуум» Диона А. Флеминга, 1904 г.

Принято различать ¹ два типа диодов: в которых эффект обусловлен свойствами носителей (например, диоды типа металл-полупроводник), и планарные диоды, поведение которых определяется носителями заряда, например р-р-диоды.

20.2. Контакты типа металл-полупроводник

Контакт типа металл-полупроводник был впервые исследован в 1874 г. Ф. Эрстедом (см. раздел 1.1). Для сульфидов некоторых металлов, например CuFeS_2 , он обнаружил их неомическое поведение. Отметим, что здесь мы рассматриваем только

¹ На самом деле простейший полупроводниковый прибор — это резистор, сделанный из amorфного полупроводника, используемый, например, как часть интегральной схемы или как фотодетектор, см. гл. 21.2.

² Это разделение на два типа применяется не только к диодам, но также и ко многим другим полупроводниковым приборам, таким как транзисторы, см. гл. 21.

20 ДИОДЫ

20.1. Введение

Одним из простейших ¹⁾ полупроводниковых приборов является диод. Это так называемый «двухполюсник», т.е. прибор с двумя контактными выводами. Наиболее известное свойство диода — это его выпрямляющая вольт-амперная ($I-V$) характеристика. Подобная функция прибора впервые была реализована в вакуумных трубках (электровakuумных приборах) (рис. 20.1); разогретая катодная нить накала испускает электроны, которые переносятся через вакуум к аноду, если тот находится под положительным потенциалом. Технология создания полупроводниковых диодов ведет к их чрезвычайной миниатюризации, интеграции с другими устройствами (в планарной технологии) и снижению себестоимости производства.

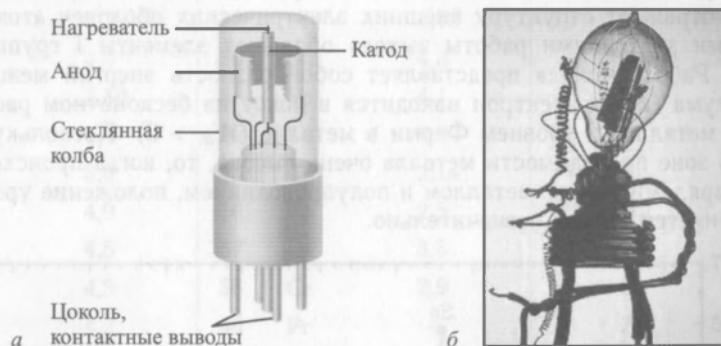


Рис. 20.1. а — Схематическое изображение вакуумного диода. Электронный ток течет от разогретого катода к аноду, когда последний находится под положительным потенциалом. б — Первый диодный «вентиль» Джона А. Флеминга, 1904 г.

Принято различать ²⁾ *униполярные* диоды, в которых эффект определяется *основными* носителями (например, диоды типа металл–полупроводник), и *биполярные* диоды, поведение которых определяется *неосновными* носителями, например р–п-диоды.

20.2. Контакты типа металл–полупроводник

Контакт типа металл–полупроводник был впервые исследован в 1874 г. Ф. Брауном (см. раздел 1.1). Для сульфидов некоторых металлов, например CuFeS_2 , он обнаружил их неомическое поведение. Отметим, что здесь мы рассматриваем прежде

¹⁾ На самом деле простейший полупроводниковый прибор — это резистор, сделанный из однородного полупроводника, используемый, например, как часть интегральной схемы или как фоторезистор; см. 21.2.

²⁾ Это разделение на два типа применяется не только к диодам, но также и ко многим другим полупроводниковым приборам, таким как транзисторы, см. гл. 21.

Таблица 20.1

Численные значения работы выхода W_m для различных металлов

Z	Элемент	W_m (эВ)	Z	Элемент	W_m (эВ)	Z	Элемент	W_m (эВ)
3	Li	2,4	37	Rb	2,1	64	Gd	3,1
4	Be	3,4	38	Sr	2,59	65	Td	3,0
5	B	4,5	39	Y	3,1	66	Dy	—
6	C	4,8	40	Zr	3,8	67	Ho	—
12	Mg	3,66	41	Nb	4,3	68	Er	—
13	Al	4,2	42	Mo	4,2	69	Tm	—
14	Si	4,2	44	Ru	4,71	70	Yb	—
19	K	2,2	45	Rh	4,6	71	Lu	3,3
20	Ca	2,87	46	Pd	5,0	72	Hf	3,9
21	Sc	3,5	47	Ag	4,7	73	Ta	4,1
22	Ti	4,1	48	Cd	4,0	74	W	4,55
23	V	4,3	49	In	4,12	75	Re	5,0
24	Cr	4,4	50	Sn	4,3	76	Os	4,8
25	Mn	3,89	51	Sb	4,1	77	Ir	4,6
26	Fe	4,4	52	Te	4,8	78	Pt	5,3
27	Co	5,0	55	Cs	2,14	79	Au	4,8
28	Ni	4,9	56	Ba	2,5	80	Hg	4,49
29	Cu	4,5	57	La	3,5	81	Tl	3,8
30	Zn	4,3	58	Ce	2,9	82	Pb	4,0
31	Ga	4,2	59	Pr	—	83	Bi	4,4
32	Ge	4,8	60	Nd	3,2	90	Th	3,5
33	As	5,1	62	Sm	2,7	92	U	3,6
34	Se	5,9	63	Eu	2,5			

Так как в полупроводниках положение уровня Ферми сильно зависит от степени легирования и температуры, эта величина не подходит для характеристики собственно полупроводникового материала. Вместо уровня Ферми для полупроводников используется так называемое средство к электрону, определяемое как разность электронных энергий в вакууме и на дне зоны проводимости полупроводника $\chi_{sc} = E_{vac} - E_C > 0$ (см. рис. 11.14)

Идеальная зонная структура

Когда металл и полупроводник не находятся в контакте (рис. 20.3, а), металл характеризуется своей работой выхода $W_m = E_{vac} - E_F$, а полупроводник — энергией сродства к электрону χ_{sc} . Предположим сначала, что $W_m > \chi_{sc}$.

Для полупроводника п-типа разница в величине энергии между уровнем Ферми и дном зоны проводимости выражается как $-eV_n = E_C - E_F$ ($V_n < 0$ для невырожденных полупроводников). Таким образом, положение уровня Ферми в полупроводнике дается выражением

$$E_F = E_{vac} - \chi_{sc} + eV_n. \quad (20.1)$$

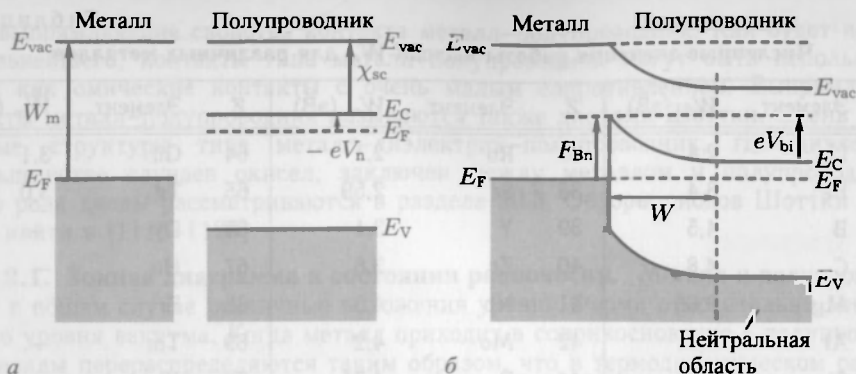


Рис. 20.3. Схематическое изображение зонной структуры перехода металл–полупроводник, в поведении которого доминируют объемные свойства полупроводника. *а* — контакт отсутствует, *б* — металл и полупроводник находятся в контакте. w обозначает ширину обедненного слоя. Область в полупроводнике, находящаяся вне обедненного слоя, является нейтральной. F_{Bn} — высота барьера Шоттки, V_{bi} — встроенный потенциал (здесь $V_{bi} > 0$)

Если металл и полупроводник приведены в контакт, положения уровней Ферми полупроводника и металла должны стать равными друг другу. В ситуации, показанной на рис. 20.3 ($E_{F,sc} > E_{F,m}$), электроны должны перетекать из полупроводника в металл, образуя отрицательный поверхностный заряд на границе металла. Последний компенсируется положительным зарядом (ионизованных доноров, D^+) в приграничном объемном слое полупроводника. В конечном счете в полупроводнике формируется энергетический барьер (Шоттки) высотой ¹⁾ F_{Bn}

$$F_{Bn} = W_m - \chi_{sc}. \quad (20.2)$$

Нижний индекс «п» означает, что контакт находится на полупроводнике *n*-типа. При этом поверхностные эффекты, такие как разорванные межатомные связи на границах, поверхностные состояния и т. д., существенной роли не играют, а в полупроводнике существует положительно заряженная область, называемая обедненным слоем или областью пространственного заряда. Ее ширина (w на рис. 20.3, б) и свойства будут обсуждаться нами в разделе 20.2.2.

Для контакта металла с полупроводником *p*-типа потенциальный барьер F_{Bp} (отсчитываемый от потолка валентной зоны) равен (см. рис. 20.4, а)

$$F_{Bp} = E_g - (W_m - \chi_{sc}). \quad (20.3)$$

При этом между поверхностью металла и объемной частью полупроводника формируется разность потенциалов

$$V_{bi} = \frac{F_{Bn}}{e} + V_n = \frac{W_m - \chi_{sc}}{e} + V_n, \quad (20.4)$$

которую называют встроенным (или диффузионным) потенциалом. Точная форма распределения потенциала в структуре, так называемый изгиб зон, будет обсуждаться в разделе 20.2.2.

¹⁾ Мы определяем высоту энергетического барьера как $F_B = e\phi_B$.

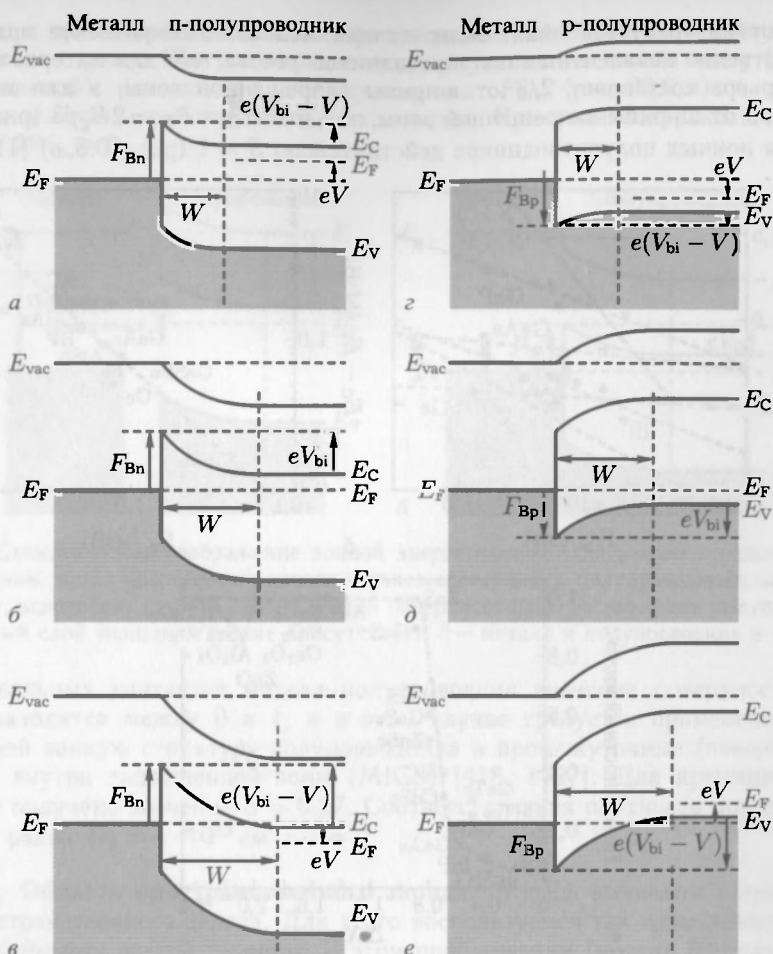


Рис. 20.4. Зонные энергетические диаграммы переходов металл-полупроводник Шоттки для полупроводников п-типа (а, б, в) и для полупроводников р-типа (з, д, е). б, д — переход в термодинамическом равновесии, а, з — при прямом смещении ($V > 0$), в, е — при обратном смещении ($V < 0$)

Степень влияния химических свойств металла на свойства поверхности полупроводника (поверхностный индекс) определяется как

$$S = \frac{\partial F_{Bp}}{\partial W_m} \quad (20.5)$$

Согласно предыдущему рассмотрению, при одном и том же полупроводнике, но с металлами, имеющими различные значения работы выхода, должно выполняться условие $S = 1$.

Зонная структура при наличии поверхностных состояний.

Однако экспериментальные данные, представленные на рис. 20.5, а, показывают другое поведение, с меньшим наклоном. Например, для GaAs высота потенциального барьера почти не зависит от работы выхода из металла. Следовательно, для реальных

диодов Шоттки требуется иная, более точная модель. Эмпирическое правило для преимущественно ковалентных полупроводников таково, что для материалов п-типа высота барьера составляет $2/3$ от ширины запрещенной зоны, а для материалов р-типа — $1/3$ от ширины запрещенной зоны, так что $E_C - E_F \sim 2E_g/3$ (рис. 20.5, б). Только для ионных полупроводников действительно $S \approx 1$ (рис. 20.5, в) [1125].

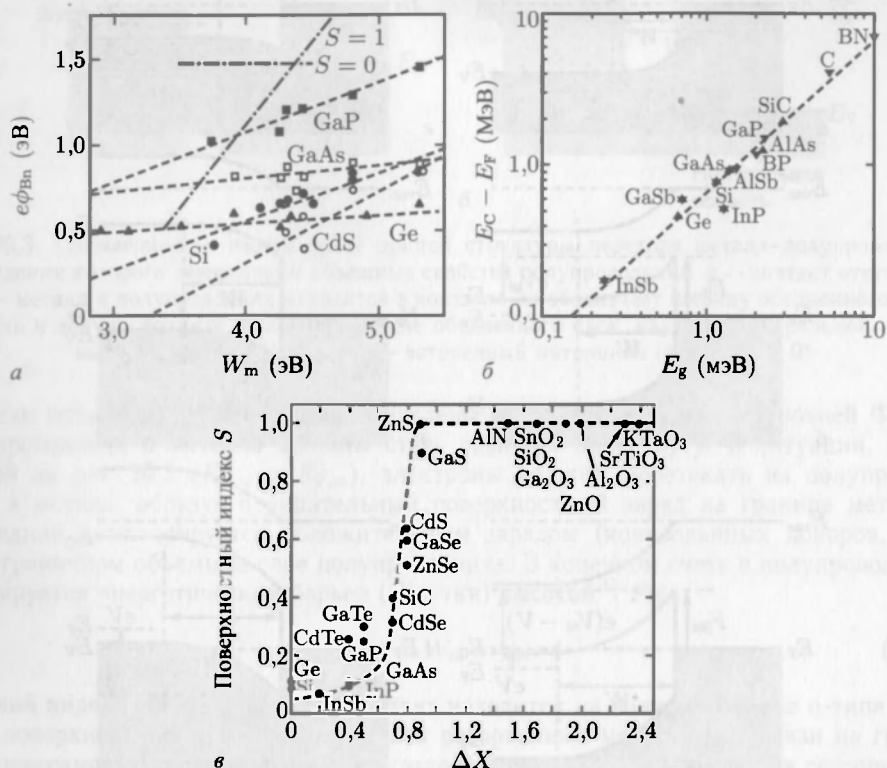


Рис. 20.5. а — экспериментально полученные значения высоты барьера Шоттки F_{Bn} в зависимости от работы выхода из металла W_m для различных переходов металл–полупроводник: штриховые линии проведены для наглядности, штрихпунктирные линии показывают зависимости $S = 1$ и $S = 0$. Данные приведены из [1121, 1122]. б — значение $E_C - E_F$ на границе раздела «металл–полупроводник» в зависимости от ширины запрещенной зоны E_g для Au Шоттки контактов на различных полупроводниках. Штриховая линия показывает зависимость $E_C - E_F = 2E_g/3$. Данные приведены из [1123]. в — зависимость значения поверхностного индекса S от разницы в электроотрицательности ΔX между компонентами составных полупроводников. Штриховая линия приведена для наглядности. Данные из [1122, 1124]

Если полупроводник имеет высокую плотность поверхностных состояний ($\geq 10^{12} \text{ см}^{-2}$), область пространственного заряда существует даже при отсутствии металла [1126]. Поверхностные ловушки заполняются носителями до уровня Ферми (рис. 20.6, а). Величину изгиба зон в полупроводнике обозначим как F_{Bn} , поскольку далее мы всегда будем рассматривать ее как высоту барьера Шоттки. Если плотность поверхностных состояний очень высока, носители заряда, перетекающие из полупроводника в металл при формировании контакта, заполняют поверхностные состояния и положение уровня Ферми на поверхности полупроводника изменяется крайне незначительно. Таким образом, область пространственного заряда не

изменяется и практически идентична приповерхностной области обеднения. В этом случае высота барьера Шоттки определяется как величина изгиба зон у (открытой, неизолированной) поверхности полупроводника F_{Bn} (рис. 20.6, б) и никак не зависит от величины работы выхода из металла. При этом поверхностный индекс $S = \partial F_{Bn} / \partial W_m = 0$.

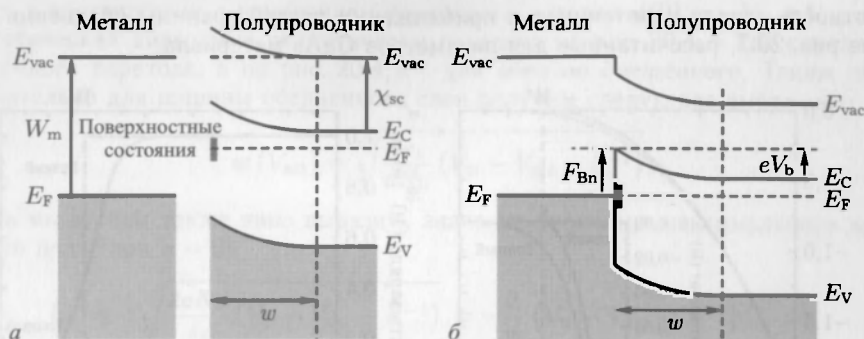


Рис. 20.6. Схематическое изображение зонной энергетической диаграммы перехода металл-полупроводник, когда доминируют поверхностные состояния в полупроводнике. а — контакт отсутствует; вследствие захвата уровня Ферми поверхностными состояниями полупроводника, обедненный слой толщиной w уже присутствует. б — металл и полупроводник в контакте

Для реальных контактов металл-полупроводник значение поверхностного индекса S находится между 0 и 1, и в этом случае требуется применение теории, включающей зонную структуру полупроводника и промежуточные (поверхностные) состояния внутри запрещенной зоны (MIGS) [418, 1127]. Для кремния экспериментально получено значение $S = 0,27$. Соответствующая плотность поверхностных состояний равна $D_S = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

20.2.2. Область пространственного заряда. Теперь вычислим ширину w области пространственного заряда. Для этого воспользуемся так называемым *приближением обеднения* резкой границы. В этом приближении (модель Шоттки-Мотта), плотность заряда ρ в области пространственного заряда ($0 \leq x \leq w$) определяется степенью легирования полупроводника, т. е. $\rho = eN_D$. Вне области пространственного заряда полупроводник нейтрален, т. е. $\rho = 0$, а электрическое поле равно нулю, т. е. $d\phi/dx = 0$. Далее, граничные условия на границе раздела металл-полупроводник определяются как $V(0) = -V_{bi} < 0$. Распределение потенциала в области пространственного заряда определяется из решения одномерного уравнения Пуассона

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon_s}, \quad (20.6)$$

где ϵ_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Используя решение этого уравнения в виде $\phi(x) = \phi_0 + \phi_1 x + \phi_2 x^2$, находим

$$\phi(x) = -V_{bi} + \frac{eN_D}{\epsilon_s} \left(w_0 x - \frac{1}{2} x^2 \right). \quad (20.7)$$

Напряженность электрического поля

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{eN_D}{\epsilon_s} (w_0 - x) = \mathcal{E}_m + \frac{eN_D}{\epsilon_s} x, \quad (20.8)$$

где $\mathcal{E}_m = -eN_D w / \epsilon_s$ — максимальная напряженность электрического поля при $x=0$. Из условия $\phi(w_0) = 0$ получим w_0 в виде

$$w_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{eN_D} V_{bi}}. \quad (20.9)$$

Плотность заряда и потенциал в приближении резкой границы обеднения показаны на рис. 20.7, рассчитанные для параметров GaAs материала.

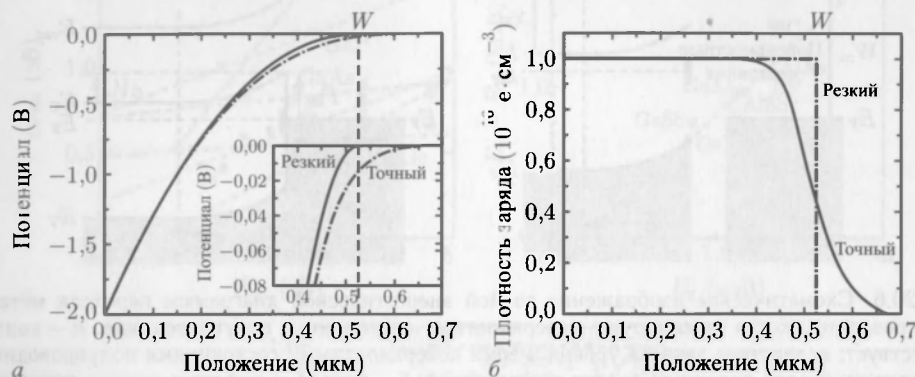


Рис. 20.7. Потенциал ϕ (а) и плотность заряда ρ (б) в обедненном слое в p-GaAs диоде Шоттки. Расчетные параметры — $\epsilon_s = 12,5$, $V_{bi} - V_{ext} = 2$ В (малое обратное смещение), $N_D = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $T = 300$ К. Приближение резкой границы показано сплошной линией, результаты точного (численного) расчета — штрихпунктирной линией. Штриховой линией в (а) указана ширина обедненного слоя W_0 в приближении резкой границы обеднения

Для выхода за пределы приближения резкой границы обеднения необходимо ввести в рассмотрение температурную функцию распределения основных носителей. Зависимость плотности заряда $\rho = e(N_D^+ - n)$ от потенциала ϕ (в больцмановском приближении) $\beta = e/kT$

$$\rho = eN_D [1 - \exp(\beta\varphi)]. \quad (20.10)$$

Реальные плотности заряда и потенциал, полученные численным решением (20.6) с плотностью (20.10), показаны на рис. 20.7 в сравнении с результатами приближения резкой границы. Ясно, что на границе обеднения Шоттки w_0 плотность заряда изменяется непрерывно, а потенциал в этой точке отличен от нуля.

Заметим, что для обедненного слоя $\phi \leq 0$ и $n \leq N_D$. Разница в зарядовой плотности $\Delta\rho$ (которая имеет место вследствие наличия «хвоста» больцмановского распределения основных носителей заряда в обедненном слое) между реальным распределением (20.10) и распределением с постоянной плотностью заряда ($\rho = eN_D$) в обедненном слое будет равна

$$\Delta\rho(x) = \rho(x) - \rho_0 = -eN_D \exp(\beta\varphi(x)). \quad (20.11)$$

Интегрирование $\Delta\rho$ по обедненному слою показывает, что падение напряжения V_{bi} в этом обедненном слое должно быть скорректировано на величину ΔV

$$\Delta\varphi = \int_0^{w_0} \left[\int_0^x \frac{-\Delta\rho(x')}{\epsilon_s} dx' \right] dx = \frac{1}{\beta} [1 - \exp(-\beta V_{bi})] \approx \beta^{-1} \quad (20.12)$$

при $\beta V_{bi} \gg 1$. Это позволяет скорректировать выражение (20.9) следующим образом

$$w_0 = \sqrt{\frac{\frac{2}{3} \epsilon_s}{e N_D}} (V_{bi} - \beta^{-1}). \quad (20.13)$$

Когда к диоду приложен внешний потенциал V_{ext} , выражение (20.13) преобразуется в соответствии с изменением граничного условия $\phi(0) = -V_{bi} + V_{ext}$. Зонная энергетическая диаграмма схематически показана на рис. 20.4, б для случая прямо смещенного перехода, а на рис. 20.4, в — для обратно смещенного. Таким образом, окончательно для ширины обедненного слоя получим следующее выражение

$$w(V_{ext}) = \sqrt{\frac{\frac{2}{3} \epsilon_s}{e N_D}} (V_{bi} - V_{ext} - \beta^{-1}). \quad (20.14)$$

Теперь мы можем также явно выразить значение величины максимального электрического поля (при $x = 0$)

$$\mathcal{E}_m = -\sqrt{\frac{\frac{2}{3} \epsilon_s N_D}{\epsilon_s}} (V_{bi} - V_{ext} - \beta^{-1}) = -\frac{2}{3} (V_{bi} - V_{ext} - \beta^{-1}). \quad (20.15)$$

Заметим, что высота потенциального барьера пока еще не зависит от приложенного напряжения смещения. В следующем разделе будет показано, что в реальных ситуациях это не так.

20.2.3. Эффект Шоттки. В реальных диодах Шоттки имеет место эффект «изображения заряда», которым мы до сих пор пренебрегали и который приводит к понижению высоты потенциального барьера. Пусть электрон (заряд которого равен $q = -e$) в точке x в полупроводнике находится в непосредственной близости от поверхности металла. За нулевую позицию примем положение поверхности металла (рис. 20.8, а). Пространственное распределение свободных носителей у поверхности металла видоизменяется, обеспечивая эквипотенциальность поверхности. Это

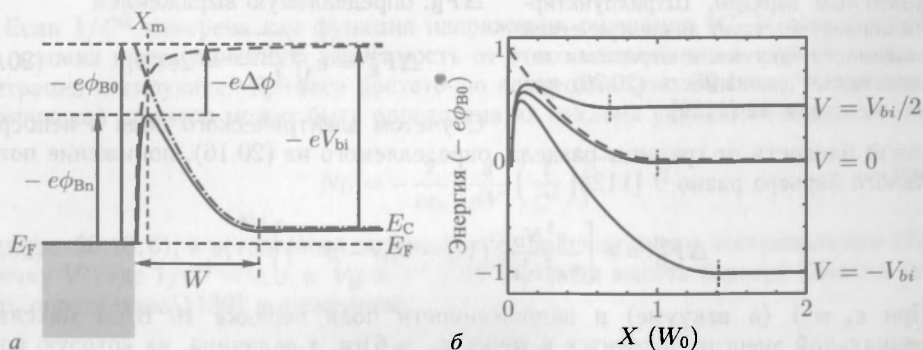


Рис. 20.8. а — потенциальная энергия электрона в зависимости от расстояния до поверхности металла (штриховая линия), зона проводимости в обедненном слое полупроводника (штрихпунктирная линия) и суммарная энергия (сплошная линия). Энергия сил изображения заряда понижает потенциальный барьер F_{B_0} на величину ΔF до уровня F_{B_n} . б — зона проводимости в полупроводниковой части перехода металл-полупроводник при различных напряжениях смещения ($V = 0$, $V = +V_{bi}/2$, и $V = -V_{bi}$, как обозначено на графике), построенная с учетом эффекта Шоттки. Толщина обедненного слоя показана короткой вертикальной пунктирной черточкой. Высота потенциального барьера без учета эффекта Шоттки обозначена как F_{B_0} . Штриховая линия показывает ситуацию без эффекта Шоттки при напряжении смещения, равном нулю

перераспределение приповерхностной плотности заряда в металле наводит вне его потенциал, идентичный тому, который был бы от *зеркально отображенного* заряда $-q$ в точке $-x$. Этот изображающий заряд действует на электрон с силой (силой изображения F_{if}), равной

$$F_{if} = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_s x^2}, \quad (20.16)$$

где ϵ_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Для того, чтобы перевести электрон в точку x из бесконечности, необходимо выполнить работу E_{if}

$$E_{if} = \int_{\infty}^x F_{if} dx = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_s x}. \quad (20.17)$$

Эта потенциальная энергия изображения заряда показана на рис. 20.8, а. Полная энергия E_{tot} (непрерывная линия на рис. 20.8, а) электрона в присутствии электрического поля \mathcal{E} дается выражением

$$E_{tot} - q\mathcal{E}x = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_s x}. \quad (20.18)$$

Максимум этой функции ($dE_{tot}/dx = 0$) находится в точке x_m

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_s \mathcal{E}}}. \quad (20.19)$$

Потенциальный барьер (20.2) без влияния силы изображения (который теперь обозначим как F_{B0}) уменьшается на величину ΔF_B , определяемую выражением

$$\Delta F_B^{if} = e\sqrt{\frac{e\mathcal{E}}{4\pi\epsilon_s}} = 2e\mathcal{E}x_m. \quad (20.20)$$

С учетом электрического поля в непосредственной близости от границы раздела, определяемого из (20.16), понижение потенциального барьера равно ¹⁾ [1128]

$$\Delta F_B^{if} = e \left[\frac{e^3 N_D}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_s^3} (V_{bi} - V_{ext} - \beta^{-1}) \right]^{1/4}. \quad (20.21)$$

При $\epsilon_s = 1$ (в вакууме) и напряженности поля порядка 10^5 В/см максимум потенциальной энергии находится в точке $x_m = 6$ нм, а величина, на которую понижается потенциальный барьер, составляет $\Delta F_B = 0,12$ В. При напряженности поля 10^7 В/см $x_m = 1$ нм, а $\Delta F_B = 1,2$ В. Для полупроводников с $\epsilon_s \sim 10$ этот эффект меньше (рис. 20.9). Итак, мы показали, что эффект Шоттки зависит от напряжения смещения. Это хорошо иллюстрируется рис. 20.8, б, и, таким образом, высота барьера действительно зависит от приложенного напряжения.

¹⁾ На самом деле здесь вместо e^3 следовало бы записать $\epsilon_s e^2$, где ϵ_d — диэлектрическая постоянная сил изображения. ϵ_d можно считать равным ϵ_s только тогда, когда время пролета электрона из металла до максимума потенциала значительно превышает время релаксации встроенной поляризации в полупроводнике [1116].



Рис. 20.9. Зависимость величины понижения барьера Шоттки от электрического поля, создаваемого зеркально отображенным зарядом. Штрихпунктирная линия соответствует диэлектрической проницаемости вакуума, а штриховая линия показывает зависимость (20.20) при $\epsilon_s = 12$ [1129]

20.2.4. Емкость. Полный пространственный заряд Q (приведенный к единице площади) в полупроводнике равен ($V = V_{\text{ext}}$)

$$Q(V) = eN_D w = \sqrt{2eN_D \epsilon_s (V_{bi} - V_{\text{ext}} - \beta^{-1})} \quad (20.22)$$

и зависит от внешнего напряжения.

Для измерения емкости обедненного слоя сначала устанавливается внешнее постоянное напряжение смещения V , которое определяет глубину обедненного слоя. Дифференциальная емкость затем зондируется переменным напряжением малой амплитуды $\delta V \ll V$. Предположим сначала, что частота переменного δV мала по сравнению с характерной постоянной времени электрически активных примесей (квазистатическая емкость), и обсудим зависимость $C(V)$ от величины постоянного смещения. Затем мы рассмотрим частотную и температурную зависимости емкости ¹⁾ $C(\omega, T)$, в частности, когда частота измерений находится в диапазоне (зависящих от температуры) времен электронного захвата либо эмиссии (10.51).

Зависимость от смещения

Из формулы (20.22) следует, что дифференциальная емкость $C = |dQ/dV|$ области пространственного заряда (также приведенная к единице площади) выражается формулой

$$C = \sqrt{\frac{eN_D \epsilon_s}{2(V_{bi} - V - \beta^{-1})}} = \frac{\epsilon_s}{w}. \quad (20.23)$$

Уравнение (20.23) можно также записать в более удобной для анализа эксперимента форме

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V - \beta^{-1})}{eN_D \epsilon_s}. \quad (20.24)$$

Если $1/C^2$ измерена как функция напряжения смещения (C - V -спектроскопия), она должна иметь линейную зависимость от этого напряжения в случае, когда концентрация легирующей примеси достаточно однородна (рис. 20.10, а). Концентрация легирующей примеси может быть определена из наклона указанной зависимости

$$N_D = -\frac{2}{e\epsilon_s} \left[\frac{d}{dV} \left(\frac{1}{C^2} \right) \right]^{-1} \quad (20.25)$$

(см. рис. 20.10, б), а встроенный потенциал V_{bi} получен путем экстраполяции (20.24) в точку V' , где $1/C^2 = 0$, т. е. $V_{bi} = V' + kT$. Отсюда высота барьера Шоттки может быть определена [1130] выражением

$$F_{Bn} = eV' - eV_n + kT - \Delta F_{Bn}^{\text{if}}, \quad (20.26)$$

где $\Delta F_{Bn}^{\text{if}}$ — понижение потенциального барьера вследствие эффекта зеркально отображенной силы между случаем плоских зон и случаем нулевого напряжения смещения.

Заметим, что при неоднородном легировании глубинный профиль распределения примеси также может быть определен при помощи C - V -спектроскопии. Кривая зависимости $1/C^2$ от напряжения смещения в этом случае уже не представляет собой

¹⁾ Измерение емкости как функции частоты называется методом полной проводимости.

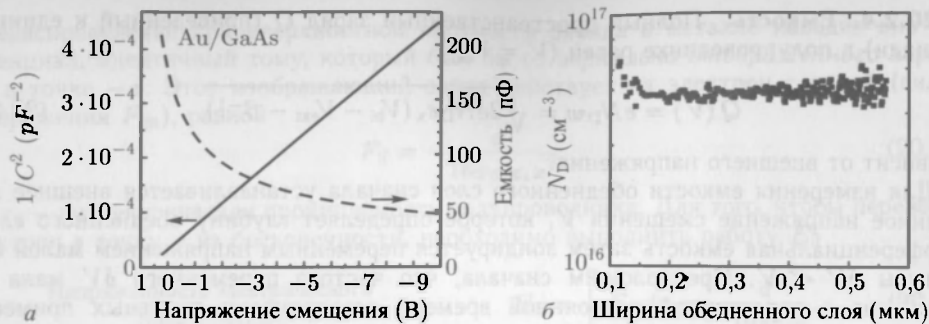


Рис. 20.10. *а* — зависимость емкости C (штриховая линия) и $1/C^2$ (сплошная линия) от напряжения смещения для диода Шоттки Au/GaAs (2-мкм MOVPE-выращенный GaAs:Si на подложке n-GaAs) при комнатной температуре. Экстраполяцией в точку $1/C^2 = 0$ и при помощи (20.24) находим $V_{bi} = 804 \pm 3$ МэВ. *б* — концентрация доноров ($N_D = 4,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) определяется посредством (20.25) из наклона графика зависимости $1/C^2$ от толщины обедненного слоя (определенной из (20.23))

прямую линию, а имеет меняющийся наклон кривой. При этом $N_D(w)$ оценивается из (20.25) с использованием $w = \varepsilon_s/C$ из (20.23) [1131]

$$N_D \left(w = \frac{\varepsilon_s}{C} \right) = - \frac{2}{e \varepsilon_s} \left[\frac{d}{dV} \left(\frac{1}{C^2} \right) \right]^{-1}. \quad (20.27)$$

Используя функциональное интегрирование, можно выразить емкость обедненного слоя в терминах $\varphi(0) = V_{bi} - V$ без точных сведений о профиле потенциала $\varphi(x)$ [1132]¹⁾. В приближении $e\varphi(0) \gg kT$ мы получим при этом для однородного легирования несколько улучшенное (по сравнению с (20.23)) выражение для емкости

$$C = \sqrt{\frac{e N_D \varepsilon_s}{2 \left(V_{bi} - V_{ext} - \beta^{-1} \left(\frac{n_0}{N_D} - \ln \frac{n_0}{N_D} \right) \right)}}, \quad (20.28)$$

где n_0 — концентрация электронов в электронейтральной области. Это более общее рассмотрение подтверждает справедливость формулы (20.25), поскольку теперь C не расходится при приближении к режиму плоских зон $V \rightarrow V_{bi}$, как в приближении резкой границы, а демонстрирует лишь соответствующий максимум [1132].

При данном напряжении смещения заряд (ионизированные доноры или акцепторы) на границе области пространственного заряда определяется через измерение емкости. Тем не менее, этот принцип работает только в том случае, если глубина области пространственного заряда действительно изменяется под действием напряжения смещения. Следовательно, метод не может быть напрямую применен к таким системам, как δ -легированные слои или квантовые ямы.

Частотная и температурная зависимость

Отрыв носителей от (и захват на) доноров происходит с характерным темпом эмиссии g_c (10.51) (темпом захвата r_c). Аналогичное справедливо и для акцепторов. Следовательно, измеренные значения емкости должны зависеть и от частоты тестирующего напряжения малой амплитуды (рис. 20.11, *а*). Если измерения емкости производятся на частоте, много меньшей темпа эмиссии, система не выходит из

¹⁾ Это справедливо, если $\varphi(x)$ строго монотонна.

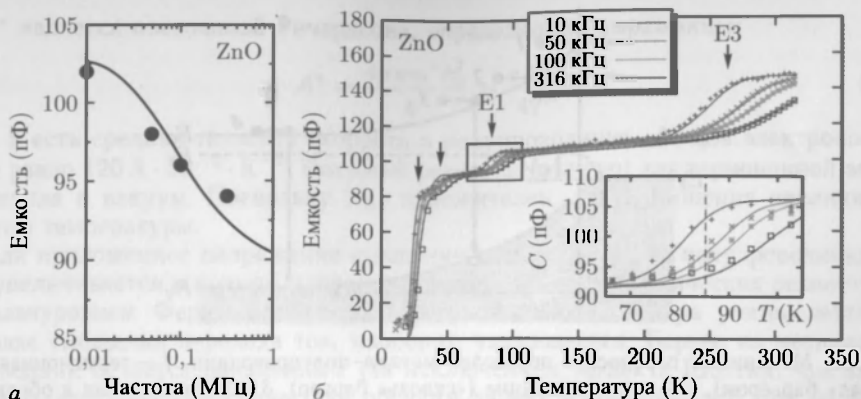


Рис. 20.11. *а* — емкость в зависимости от частоты f тестирующего напряжения в Pd/ZnO диоде Шоттки (нулевое смещение при $T = 85$ К). Теоретическая зависимость (сплошная кривая) и экспериментальные данные (кружки). *б* — емкость того же диода как функция температуры (спектроскопия термического отклика (ТАС)) для четырех различных частот тестирования $f = 10, 50, 100$ и 316 кГц (амплитуда 50 мВ). Стрелками отмечено высвобождение носителей из четырех глубоких уровней дефектов, среди них и хорошо известные E1 и E3 [523, 1136]. На врезке разрядка уровня E1 показана более детально. Символы — экспериментальные данные, линии — согласующая четырехуровневая модель (E1: $E_D = 116$ МэВ, E3: $E_D = 330$ МэВ) [1137]

равновесия, а соответствующая емкость C_0 будет (квази-) статической. Если частота измерений много выше, система не может следовать за таким напряжением, а доноры не вносят соответствующего вклада в емкость. Характеристическая частота f точки поворота $C(f)$ согласно [718]

$$2\pi f = 2g_c, \quad (20.29)$$

с корректирующим множителем 2 обсуждается в [1133]. Так как темп эмиссии экспоненциально зависит от температуры, при фиксированной частоте тестового сигнала емкость зависит от температуры [1134]. Это показано на рис. 20.11, б для ZnO, графики на котором показывают существование нескольких донорных уровней. При низких температурах электроны поставляются с мелкими уровнями, а при более высоких начинают давать свой вклад в емкость и более глубокие уровни. Подобным способом были исследованы DX-центры в AlGaAs (см. раздел 7.7.6) [1135].

20.2.5. Вольт-амперная характеристика. Перенос тока через переход металл-полупроводник определяется главным образом основными носителями, т.е. электронами (дырками) в случае полупроводника n-типа (p-типа) соответственно.

На рис. 20.12 проиллюстрированы возможные механизмы переноса для полупроводника n-типа. Термоэлектронная эмиссия «поверх» барьера включает в себя горячие электроны из теплового распределения и становится существенной при высоких температурах. Туннелирование «сквозь» барьер становится преимущественным для тонких барьеров, т.е. при высокой степени легирования ($w \propto N_D^{-1/2}$, см. (20.14)). Принято различать «чистое» туннелирование для электронов, близких по энергиям к (квази-) уровню Ферми, называемое также полевой эмиссией, и термоэлектронную эмиссию. Рекомбинация в обедненном слое и инжекция дырок из металла также являющиеся возможными механизмами переноса.

Перенос электронов над барьером может быть описан при помощи теории диффузии [1138, 1139] или теории термоионной эмиссии [1140]. В обоих случаях высота

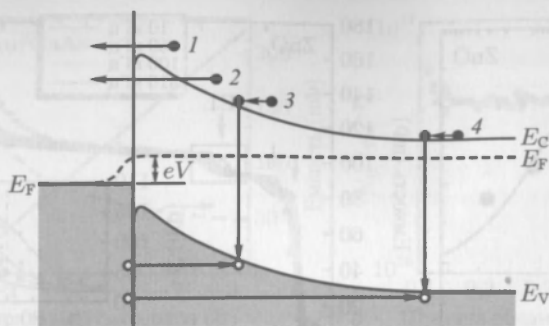


Рис. 20.12. Механизмы переноса в переходах металл–полупроводник. 1 — термоионная эмиссия («над» барьером), 2 — туннелирование («сквозь» барьер), 3 — рекомбинация в обедненном слое, 4 — инжекция дырок из металла

барьера достаточно велика по сравнению с kT . В случае термоионной эмиссии (наиболее характерной для полупроводников с высокой подвижностью) ток ограничивает только процесс эмиссии и равновесие (постоянный квазиуровень Ферми для электронов) устанавливается во всем обедненном слое. Тогда рассматривается баллистический перенос. В теории диффузии (для случая низкой подвижности) устанавливается термодинамическое равновесие между металлом и полупроводником в плоскости границы раздела и ток ограничивается диффузией и дрейфом в обедненном слое.

Термоионная эмиссия

Плотность электронного тока $j_{s \rightarrow m}$, протекающего через единицу площади из полупроводника в металл, определяется горячими электронами соответствующих энергий

$$j_{s \rightarrow m} = \int_{E_F - eF_{Bn}}^{\infty} (-e)v_x dn. \quad (20.30)$$

Здесь интегрирование ведется от наименьшей возможной энергии — вершины барьера Шоттки (туннелирование в этой модели не учитывается!). Плотность электронов dn в малом энергетическом интервале dE будет

$$dn = D(E) f(E) dE. \quad (20.31)$$

Скорость носителей получим из выражения

$$E = E_C + \frac{1}{2} m^* v^2. \quad (20.32)$$

Для объемных полупроводников и Больцмановского распределения ($eF_B \gg kT$)

$$dn = 2 \left(\frac{m^*}{h} \right) \exp(\beta V) \exp \left(-\frac{m^* v^2}{2kT} \right) 4\pi v^2 dv. \quad (20.33)$$

Используя $4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$ и интегрируя по всем скоростям в направлениях y и z , а по направлению x от v_x — минимальной скорости, необходимой для преодоления потенциального барьера $v_{\min x} = \sqrt{2e(V_{bi} - V)/m^*}$ до ∞ , находим плотность тока

$$j_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp \left(\frac{F_{Bn}}{kT} \right) \exp(\beta V), \quad (20.34)$$

где A^* является постоянной Ричардсона, определяемой выражением

$$A^* = \frac{4\pi e m^* k_B^2}{h^3} = \frac{e N_C \bar{v}}{4T^2}. \quad (20.35)$$

Здесь \bar{v} есть средняя тепловая скорость в полупроводнике. A^* для электронов в вакууме равно $120 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$. Похожий результат получен для термоионной эмиссии из металла в вакуум. Поскольку $F_{\text{Вп}}$ положителен, ток насыщения увеличивается с ростом температуры.

Если приложенное напряжение смещения меняется, ток из полупроводника в металл увеличивается в прямом направлении, поскольку энергетическая разность между квазиуровнем Ферми и вершиной потенциального барьера уменьшается. При обратном смещении перехода ток, наоборот, уменьшается. Барьер из металла в полупроводник остается неизменным (за исключением эффекта Шоттки, чье влияние на вольт-амперную характеристику обсудим далее). Таким образом, ток из металла в полупроводник постоянен и может быть получен из условия $j = 0$ при нулевом смещении. Следовательно, вольт-амперная характеристика, согласно модели термоэлектронной эмиссии, есть

$$j_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{F_{\text{Вп}}}{kT}\right) [\exp(\beta V) - 1] = j_s [\exp(\beta V) - 1]. \quad (20.36)$$

Множитель

$$j_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{F_{\text{Вп}}}{kT}\right) \quad (20.37)$$

называется плотностью тока насыщения. Эта зависимость представляет собой идеальную характеристику диода и показана на рис. 20.13. Температурную зависимость тока насыщения j_s можно записать, преобразовав (20.37) как

$$\ln\left(\frac{j_s}{T^2}\right) - \ln A^* - \frac{F_{\text{Вп}}}{kT}. \quad (20.38)$$

График зависимости $\ln(j_s/T^2)$ от $1/T$ называется графиком Ричардсона. Он позволяет определить высоту барьера и постоянную Ричардсона путем линейной аппроксимации.

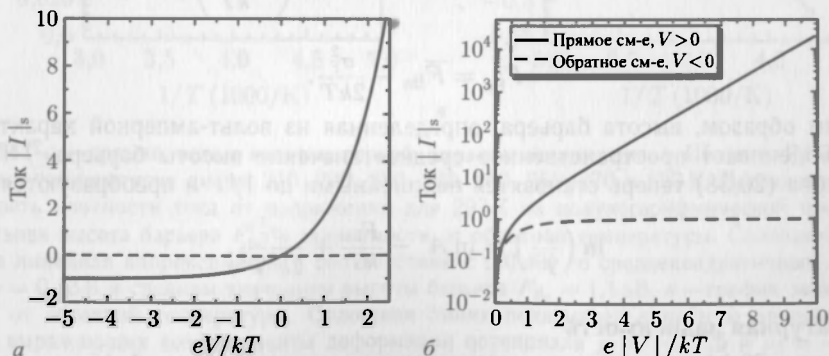


Рис. 20.13. Идеальная диодная вольт-амперная (I - V) характеристика $I = I_s(\exp(eV/kT) - 1)$ в линейном (а) масштабе и полулогарифмическом (б) масштабе

Фактор идеальности

Если эффект Шоттки, т. е. изменение высоты барьера от напряжения смещения, принять во внимание, то полулогарифмический наклон прямой ветви I - V характеристики будет отличаться от идеального $V_0^{-1} = e/kT$, что можно отразить как

$V_0^{-1} = e/nkT$, где n — безразмерный параметр, известный как фактор идеальности¹⁾, при этом

$$j = j_s \left[\exp \left(\frac{eV}{nkT} \right) - 1 \right]. \quad (20.39)$$

Значение n дается формулой

$$n = \left(1 - \frac{1}{e} \frac{\partial F_{Bn}}{\partial V} \right)^{-1} \approx 1 + \frac{1}{e} \frac{\partial F_{Bn}}{\partial V}. \quad (20.40)$$

Величина n_{if} отражает влияние сил изображения [1128] и соответствующее понижение потенциального барьера ΔF_{Bn}^{if} . Используя (20.21) при нулевом смещении, получим

$$n_{if} = 1 + \frac{\Delta F_{Bn}^{if,0}}{4eV_{bi}}. \quad (20.41)$$

Например, для GaAs при $N_D = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ $n = 1,02$. Далее мы более подробно обсудим температурную зависимость постоянной наклона V_0 с учетом данных, приведенных на рис. 20.15.

Боковая неоднородность барьера

В [1141] исследуется эффект пространственной неоднородности диффузионного (встроенного) потенциала, а значит и высоты потенциального барьера. При этом предполагается, что высота барьера $F_{Bn}(x, y)$ по площади контакта имеет вероятностное распределение Гаусса $p(F_{Bn})$ со средним значением \bar{F}_{Bn} и среднеквадратичным отклонением σ_F . Оказывается, что именно средняя высота барьера \bar{F}_{Bn}^C отвечает за емкость, а следовательно и за диффузионный потенциал, измеренный посредством C - V -спектроскопии, т. е. $F_{Bn}^C = \bar{F}_{Bn}^C$. С другой стороны, усредненная в соответствии с (20.36) высота барьера F_{Bn}^J , определяющая вольт-амперную характеристику,

$$\begin{aligned} j &= A^* T^2 [\exp(\beta V) - 1] \int \exp \left(-\frac{F_{Bn}}{kT} \right) p(F_{Bn}) dF_{Bn} = \\ &= A^* T^2 \exp \left(-\frac{\bar{F}_{Bn}}{kT} \right) [\exp(\beta V) - 1] \end{aligned} \quad (20.42)$$

дает

$$F_{Bn}^J = \bar{F}_{Bn} - \frac{\sigma_F^2}{2kT}. \quad (20.43)$$

Таким образом, высота барьера, определенная из вольт-амперной характеристики, недооценивает пространственное среднее значение высоты барьера.²⁾ Графики Ричардсона (20.38) теперь становятся нелинейными по $1/T$ и преобразуются в

$$\ln \left(\frac{j_s}{T^2} \right) = \ln A^* - \frac{F_{Bn}}{kT} + \frac{\sigma_F^2}{2k^2 T^2}. \quad (20.44)$$

Температурная зависимость

На рис. 20.14, а показаны температурные зависимости I - V -характеристик Pd/ZnO диода Шоттки. Прямая оценка в соответствии с (20.36) дает высоту барьера около 700 мэВ и константу Ричардсона, которая по порядку величины меньше теоретического значения $32 \text{ А} \cdot \text{К}^{-2} \cdot \text{см}^{-2}$ (для $m^* = 0,27$). Аппроксимация

¹⁾ Очевидно, что $n = 1$ для идеальной характеристики (20.36). В реальных ситуациях $n \geq 1$.

²⁾ Этот феномен похож на «красное смещение» линий спектра люминесценции (смещение Стокса) вследствие термализации носителей при наличии неупорядоченности, см. раздел 11.4.

данных полученных температурных зависимостей (выражение (20.43)), как показано на рис. 20.14, б, дает $F_{\text{Bn}} = 1,1 \text{ эВ}$ в соответствии с (температурно независимым) значением, полученным при помощи $C-V$ -спектроскопии, и $\sigma_F = 0,13 \text{ В}$ [1142].

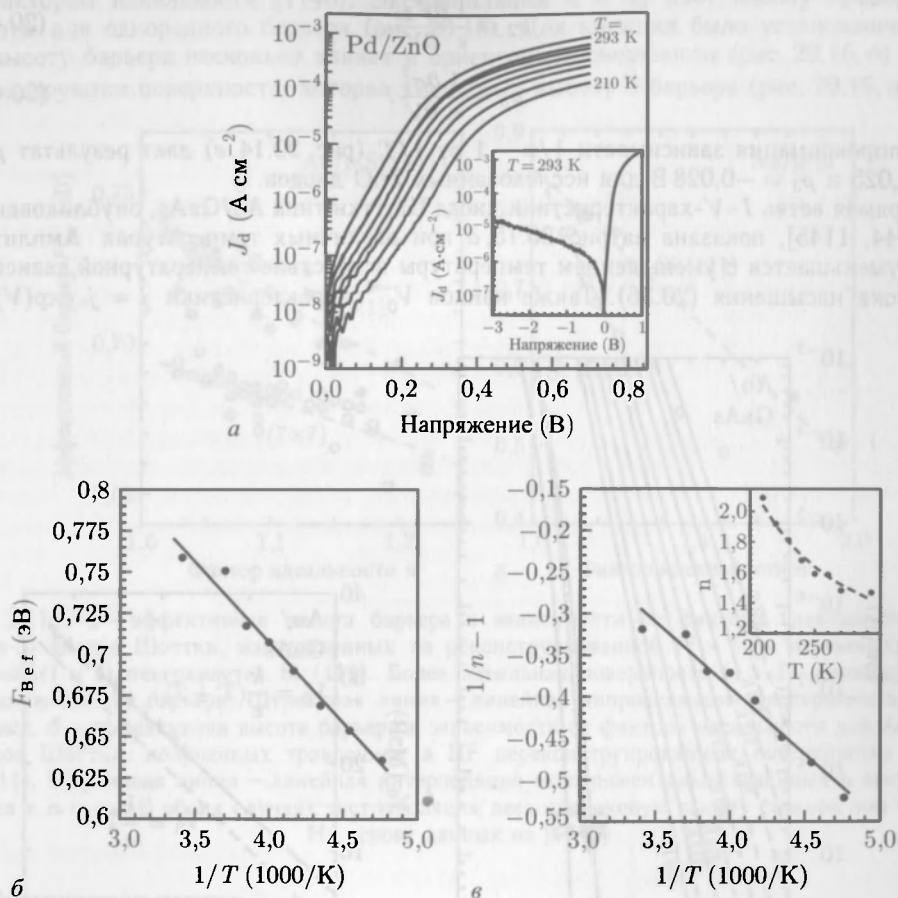


Рис. 20.14. а — прямая ветвь вольт-амперной характеристики диода Шоттки Pd/ZnO при различных температурах диода: 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270 и 293 К. Врезка показывает зависимость плотности тока от напряжения для 293 К на полулогарифмической шкале. б — эффективная высота барьера F_{Bn} в зависимости от обратной температуры. Сплошной линией показана линейная аппроксимация в соответствии с (20.43) со среднеквадратичным отклонением $\sigma_F = 0,13 \text{ В}$ и средним значением высоты барьера $F_{\text{Bn}} = 1,1 \text{ эВ}$. в — график зависимости $1/n - 1$ от обратной температуры. Сплошная линия показывает линейную аппроксимацию данных, выражающих коэффициенты деформации потенциала $\rho_2 = -0,025$ и $\rho_3 = -0,028 \text{ В}$. Врезка показывает экспериментально определенные значения фактора n и значения этого фактора, вычисленные по формуле (20.45) с использованием коэффициентов деформации потенциала, полученных из наклона линейной аппроксимации (штриховая линия)

Температурная зависимость фактора идеальности дается формулой [1143]

$$n = \frac{1}{1 - \rho_2 + \rho_3/(2kT)}, \quad (20.45)$$

где ρ_2 (ρ_3) есть (не зависящие от температуры) коэффициенты пропорциональности в зависимости средней высоты потенциального барьера (среднеквадратичного отклонения) от напряжения смещения, т. е.

$$\rho_2 = \frac{1}{e} \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial V}, \quad (20.46a)$$

$$\rho_3 = \frac{1}{e} \frac{\partial \sigma_F^2}{\partial V}. \quad (20.46b)$$

Аппроксимация зависимости $1/n - 1$ от $1/T$ (рис. 20.14, в) дает результат $\rho_2 = -0,025$ и $\rho_3 = -0,028$ В для исследованных ZnO диодов.

Прямая ветвь I - V -характеристики диода Шоттки типа Au/GaAs, опубликованная в [1144, 1145], показана на рис. 20.15, а при различных температурах. Амплитуда тока уменьшается с уменьшением температуры вследствие температурной зависимости тока насыщения (20.36). Также наклон V_0^{-1} характеристики $j = j_s \exp(V/V_0)$

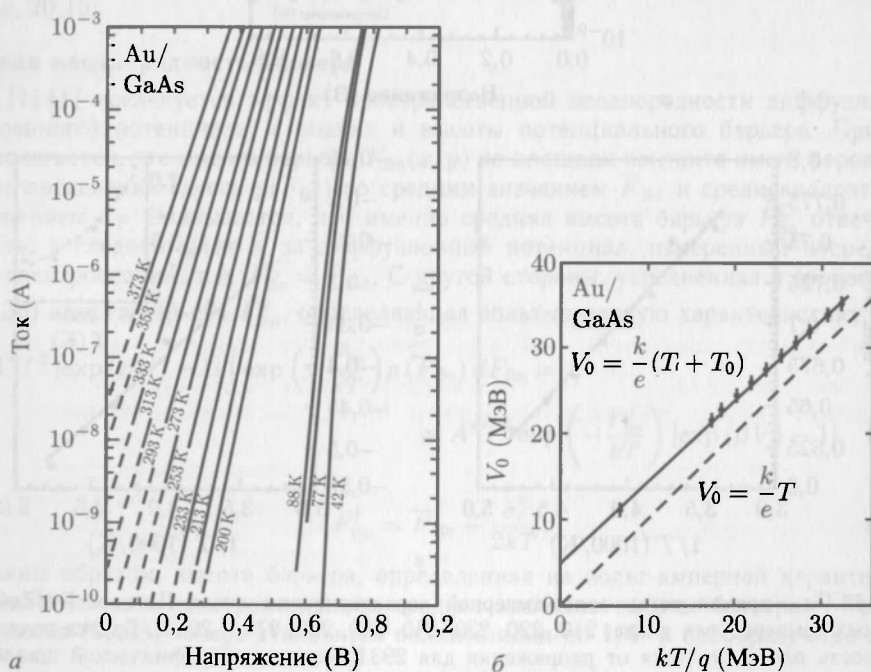


Рис. 20.15. а — прямая ветвь I - V -характеристики диода Au/GaAs при различных температурах. б — температурная зависимость потенциала V_0 . Экспериментальные данные согласуются при $T_0 = 45 \pm 8$ К. Заимствовано из [1144]

меняется с температурой. Глядя на температурную зависимость V_0 , можно описать ее как $V_0 = k(T + T_0)/e$, а не с помощью фактора идеальности в выражении $V_0 = nkT/e$. Иными словами, фактор идеальности имеет температурную зависимость $n = 1 + T_0/T$. С точки зрения выражения (20.45), такое поведение означает (для малых T_0), что $n \approx 1/(1 - T_0/T)$ и, таким образом, $\rho_2 = 0$ и $\rho_3 = 2kT_0/e$. При $T_0 = 45$ К ρ_3 будет 0,008 В, что представляет собой довольно малую величину. Следовательно, температурное поведение диода является следствием сужения Гауссова распределения высоты барьера с увеличением напряжения смещения [1141].

Корреляция высоты барьера и фактора идеальности

В серии подобных диодов с различающейся магнитудой неоднородности энергетического барьера была установлена корреляция между эффективной высотой барьера и фактором идеальности [1146]. Экстраполяция $n = n_{if}$ дает оценку предельной высоты для однородного барьера (рис. 20.16). Для кремния было установлено, что на высоту барьера несколько влияет и ориентация поверхности (рис. 20.16, б) из-за реконструкции поверхности, которая уменьшает высоту ¹⁾ барьера (рис. 20.16, а).

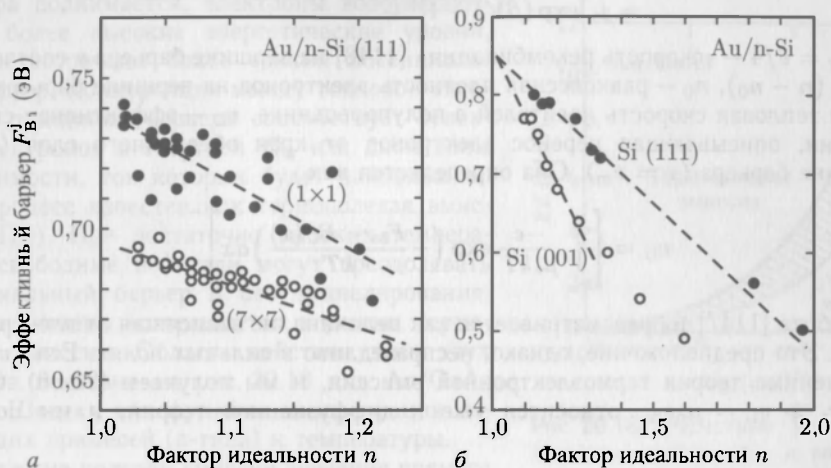


Рис. 20.16. а — эффективная высота барьера в зависимости от фактора идеальности для Ag/p-Si диодов Шоттки, изготовленных на реконструированной (7×7) и нереконструированной (1×1) поверхностях Si (111). Более идеальная поверхность (1×1) демонстрирует большую высоту барьера. Штриховая линия — линейная аппроксимация экспериментальных данных. б — эффективная высота барьера в зависимости от фактора идеальности для Au/p-Si диодов Шоттки, полученных травлением в HF переконструированных поверхностях (001) и (111). Штриховая линия — линейная интерполяция экспериментальных данных и экстраполяция к $n = n_{if}$. В обоих случаях экстраполяция дает одинаковую высоту барьера при $n = 1$.

На основе данных из [1146]

Диффузионная теория

В диффузионной теории плотность тока рассматривается через плотность носителей и градиент электрического поля. В больцмановском приближении электронный ток дается выражением (8.57а). В состоянии стационарного равновесия плотность носителей постоянна, т. е. не зависит от x . Предполагая, что плотность тока имеет свои равновесные значения в точках $x = 0$ и $x = w$, после интегрирования и использования формулы (20.7) находим

$$j = -e\mu_n N_C \epsilon_m \exp\left(-\frac{F_{Bn}}{kT}\right) [\exp(\beta V) - 1] = j_s [\exp(\beta V) - 1]. \quad (20.47)$$

Следовательно, при таком подходе получается идеальная диодная характеристика, но с отличающейся величиной тока насыщения. Фактор идеальности в диффузионной теории составляет $n = 1,06$ (для $F_{Bn} \geq 15kT$) [1118].

¹⁾ Реконструкция сопровождается перераспределением заряда валентных связей по сравнению с ненарушенным объемом, а соответствующие избыточные пограничные диполи изменяют высоту барьера на реконструированных поверхностях [1046].

Комбинированная теория

Комбинация обеих теорий [1147] рассматривает оба механизма как дополняющие друг друга. При этом ток можно выразить как

$$j = \frac{e N_c v_r}{1 + v_r/v_D} \exp\left(-\frac{E_{\text{вн}}}{kT}\right) [\exp(\beta V) - 1], \quad (20.48a)$$

$$= A^{**} T^2 [\exp(\beta V) - 1], \quad (20.48b)$$

$$= j_s [\exp(\beta V) - 1].$$

Здесь $v_r = \bar{v}/4$ — «скорость рекомбинации» [1148] на вершине барьера в соответствии с $j = v_r (n - n_0)$, n_0 — равновесная плотность электронов на вершине барьера, а v — средняя тепловая скорость носителей в полупроводнике. v_D — эффективная скорость диффузии, описывающая перенос электронов от края обедненного слоя ($x = w$) к вершине барьера ($x = x_m$). Она определяется как

$$v_D = \left[\int_{x_m}^w \frac{-e}{\mu_n kT} \exp\left(-\frac{F_{\text{вн}} - E_c(x)}{kT}\right) dx \right]^{-1}. \quad (20.49)$$

В работе [1147] μ_n рассматривается как величина, не зависящая от электрического поля. Это предположение, однако, несправедливо в сильных полях. Если $v_D \gg v_r$, то применима теория термоэлектронной эмиссии, и мы получаем (20.36). Случай, когда $v_r \gg v_D \sim \mu_n \epsilon_m$, относится уже к диффузионной теории, и мы получаем (20.47).

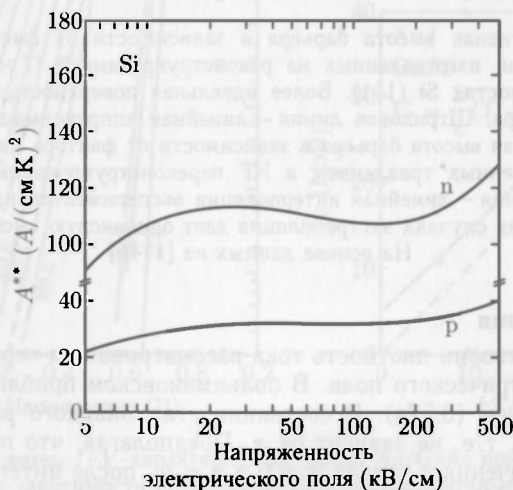


Рис. 20.17. Расчетная зависимость эффективной постоянной Ричардсона A^{**} как функции электрического поля для диодов типа металл-Si при температуре $T = 300$ К и при одинаковой концентрации легирующих примесей (n-типа, верхняя кривая, или p-типа, нижняя кривая) 10^{16}см^{-3} . Займствовано из [1149]

Постоянная A^{**} в выражении (20.486) называется эффективной постоянной Ричардсона. Ее расчетная зависимость от электрического поля показана на рис. 20.17 для кремния. При комнатной температуре для большинства Ge, Si и GaAs диодов Шоттки термоионная эмиссия основных носителей является доминирующим процессом.

Туннельный ток

При высокой степени легирования ширина обедненного слоя оказывается небольшой и процессы туннелирования становятся более вероятными. При низких температурах, когда термоионная эмиссия очень мала, процессы туннелирования могут доминировать в переносе зарядов между металлом и полупроводником. Этот процесс называется полевой эмиссией (ПЭ), которая, в частности, является преимущественной для вырожденных полупроводников при очень низких температурах. Если температура поднимается, электроны возбуждаются на более высокие энергетические уровни, где они встречают более тонкий потенциальный барьер. Конкуренция между тепловой энергией и толщиной барьера способствует селекции электронов с энергией E_m над дном зоны проводимости, ток которых будет наибольшим. Этот процесс известен как термополевая эмиссия (ТПЭ). При достаточно высоких температурах свободные носители могут преодолевать потенциальный барьер и без туннелирования, и тогда система возвращается в режим термоионной эмиссии. Область действия этих двух режимов показана на рис. 20.18 для Au/GaAs диодов Шоттки как функция концентрации легирующих примесей (п-типа) и температуры.

В режиме полевой эмиссии значение прямого тока дается выражением

$$j = j_s \exp\left(\frac{eV}{E_{00}}\right), \quad (20.50)$$

где параметр E_{00} является характерной энергией и определяется как

$$E_{00} = \frac{e\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_D}{m^* \epsilon_s}}. \quad (20.51)$$

Ток насыщения есть

$$j_s \propto \exp(-F_{Bn}/E_{00}). \quad (20.52)$$

На рис. 20.19 показана прямая ветвь характеристики для высоколегированной структуры Au/Si. Экспериментально полученная величина $E_{00} = 29$ МэВ хорошо согласуется с теоретически ожидаемой величиной $E_{00} = 29,5$ МэВ. В обратном направлении характеристика $I-V$ при полевой эмиссии дается формулой

$$j = \frac{4e\pi m^*}{h^3} F_{00}^2 \frac{e(V_{bi} - V)}{F_{Bn}} \exp\left(-\frac{2F_{in}^{3/2}}{3E_{00}\sqrt{e(V_{bi} - V)}}\right). \quad (20.53)$$

Из рис. 20.19, б можно определить высоту потенциального барьера, которая оказалась равной 0,79 эВ.

В режиме ТПЭ вольт-амперная характеристика дается формулой

$$j = j_s \exp\left(\frac{eV}{E_0}\right) \quad (20.54)$$

с энергией

$$E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{kT}\right), \quad (20.55)$$



Рис. 20.18. Расчетные диапазоны значения температуры и концентрации легирующих примесей для термополевой (ТПЭ) и полевой (ПЭ) эмиссий в Au/GaAs диодах Шоттки. Заимствовано из [1118]

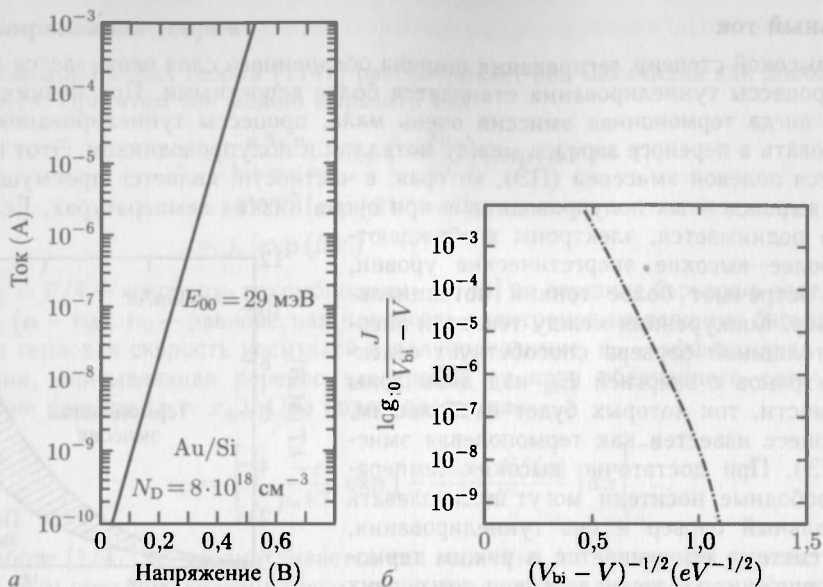


Рис. 20.19. Прямая (а) и обратная (б) ветви I - V характеристики Au/Si диода Шоттки при температуре 77 К. Концентрация легирующих примесей в кремнии составляла $N_D = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.
Займствовано из [1118]

где E_{00} определяется выражением (20.51). Энергия для максимальной величины E_m в ТПЭ дается выражением $E_m = e(V_{bi} - V) / \coth^2(E_{00}/kT)$. Такая зависимость типа \coth показана на рис. 20.20 для диода Au/GaAs.

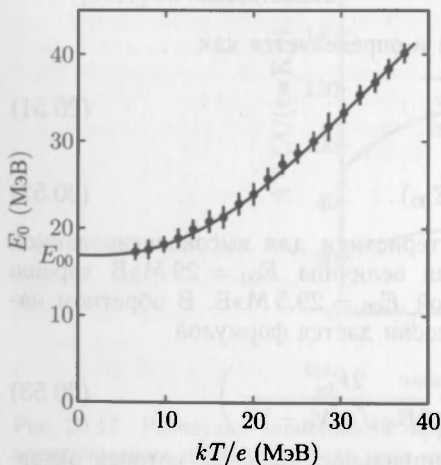


Рис. 20.20. Температурная зависимость энергии E_0 для диодов Au/GaAs с $N_D = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Сплошная линия показывает теоретическую зависимость термоионной эмиссии в соответствии с (20.455) при $N_D = 6,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $m^* = 0,07$. Займствовано из [1118]

Характеристики диода Шоттки могут ухудшаться из-за таких неидеальностей, как последовательное и параллельное омические сопротивления [1143]. Для р-п-диодов эти эффекты подробно обсуждаются в разделе 20.4.4 и аналогичным образом могут быть применены к диодам Шоттки.

20.2.6. Омические контакты. Несмотря на то, что омический контакт не имеет диодной характеристики, его можно рассмотреть используя предыдущие рассуждения. Омический контакт будет иметь малое контактное сопротивление в обоих направлениях тока. Падение напряжения на структуре контакта должно быть мало по сравнению с падением напряжения в активном слое (или где-либо еще). Контактное сопротивление R_C определяется как дифференциальное сопротивление при $V = 0$

$$R_C = \left(\frac{\partial I}{\partial V} \right)_{V=0}^{-1}. \quad (20.56)$$

При низком уровне легирования примесями перенос носителей осуществляется главным образом термоионной эмиссией (20.36), R_c дается формулой

$$R_c = \frac{k}{eA^*T} \exp\left(\frac{F_{Bn}}{kT}\right). \quad (20.57)$$

Малая высота барьера (рис. 20.21, а) приведет к малому контактному сопротивлению. В ситуации $W_m < E_{vac} - E_F$ («отрицательная высота» барьера Шоттки) у межфазной границы образуется аккумуляционный слой электронов, не препятствующий транспорту носителей (рис. 20.21, б)

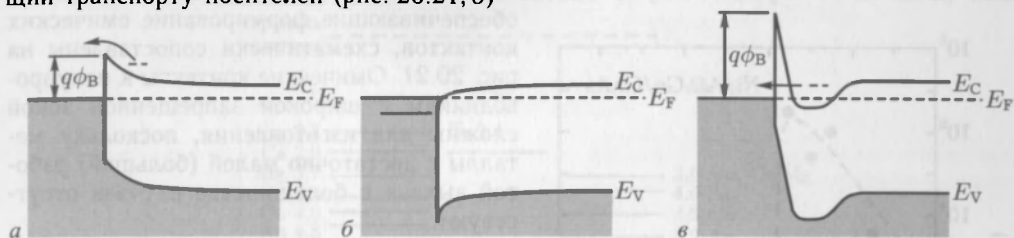


Рис. 20.21. Схематически изображенные условия формирования омического контакта: а — небольшая высота потенциального барьера и б — высокая степень легирования (тонкий обедненный слой)

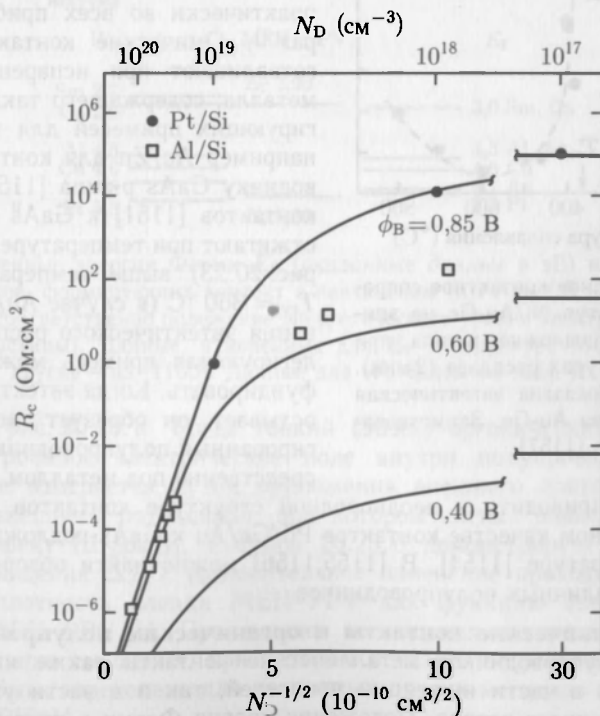


Рис. 20.22. Теоретические и экспериментальные значения некоторых типичных контактных сопротивлений при $T = 300$ К для Al/n-Si [1152] и PtSi/n-Si [1153] контактов как функции концентрации донорных примесей. Непрерывной линией представлены теоретические зависимости для различных значений высоты барьера, согласно обозначениям на рисунке.

Заимствовано из [384]

При высоком уровне легирования R_c определяется туннельным током (рис. 20.21, в) и пропорционально

$$R_c \propto \exp\left(\frac{E_{\text{вн.}}}{E_{\text{оо.}}}\right). \quad (20.58)$$

Контактное сопротивление при этом уменьшается экспоненциально с повышением уровня легирования. Сравнение теоретических расчетов и экспериментальных данных приведено на рис. 20.22 для контактов к Si. Отмеченные механизмы — небольшая (включая и отрицательную) высота барьера и высокая степень легирования, обеспечивающие формирование омических контактов, схематически сопоставлены на рис. 20.21. Омические контакты к полупроводникам с широкой запрещенной зоной сложны для изготовления, поскольку металлы с достаточно малой (большой) работой выхода в большинстве случаев отсутствуют.

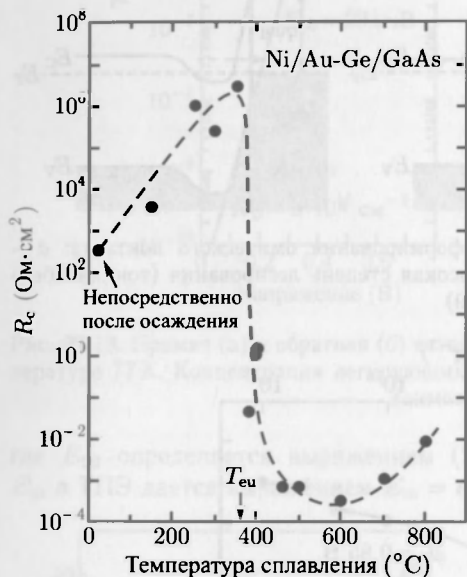


Рис. 20.23. Характерное контактное сопротивление для структур Ni/Au-Ge на эпитаксиальной GaAs-подложке p-типа при различных температурах расплава (2 мин). Стрелкой на T_{eu} показана эвтектическая температура расплава Au-Ge. Заимствовано из [1157]

В то время как приборы на контактах Шоттки занимают вполне определенное место в полупроводниковой технологии, омические контакты присутствуют практически во всех приборных структурах¹⁾. Омические контакты обычно изготавливают при испарении контактного металла, содержащего также материал легирующих примесей для полупроводника, например Au/Zn для контакта к полупроводнику GaAs p-типа [1150] и Au/Ge для контактов [1151] к GaAs n-типа. Контакт отжигают при температуре 400–500 °C (см. рис. 20.23) выше температуры эвтектики $T_{ev} = 360$ °C (в случае Au/Ge) для образования эвтектического расплава, в котором легирующая примесь может быстро диффундировать. Когда эвтектический расплав остывает, он образует твердый высоколегированный полупроводниковый слой непосредственно под металлом. Реакции в жид-

кой фазе могут приводить к неоднородной структуре контактов. О чрезвычайно высоком структурном качестве контактов Pd/Ge/Au к GaAs-подложке p-типа можно прочитать в литературе [1154]. В [1155,1156] можно найти обзоры по омическим контактам для различных полупроводников.

20.2.7. Металлические контакты к органическим полупроводникам. Для органических полупроводников металлические контакты также играют жизненно важную роль как в части инжекции носителей, так и в части управления областью пространственного заряда. Положение уровня Ферми в настоящее время уже определено для различных типов органических полупроводников, что можно увидеть на рис. 20.24. Эти данные были получены благодаря измерениям, проведенным на структурах металл–полупроводник–металл (МПМ, см. также раздел 21.3.5); они

¹⁾ И сами диоды Шоттки имеют омический тыловой контакт.

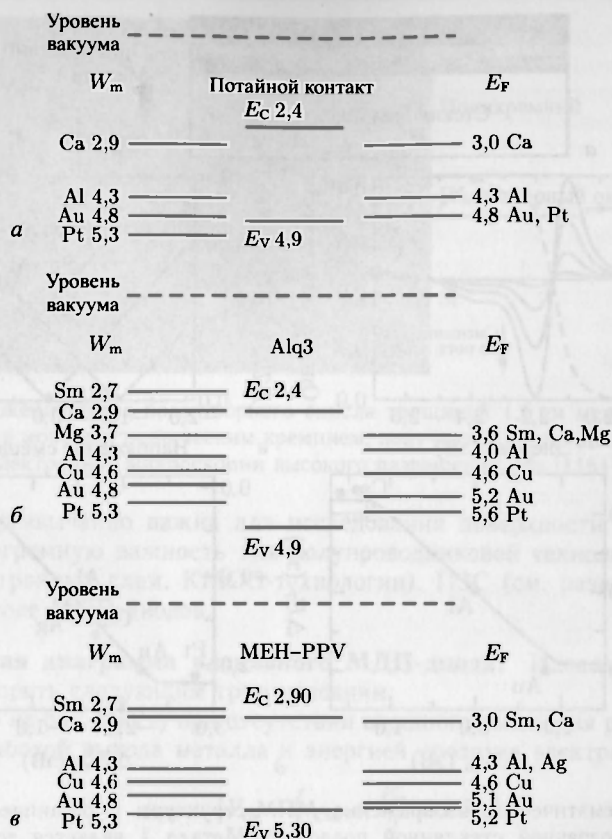


Рис. 20.24. Измеренные энергии Ферми E_F (указанные данные в эВ) и работа выхода W_m различных металлов, формирующих контакт с пентаценом (а), Alq₃ (б) и MEH-PPV (в). E_C (E_V) обозначают соответственно положение энергетического уровня электронного (дырочного) полярона {квазичастицы}. Данные, измеренные для E_F в структуре MEH-PPV, из [1159], другие — из [1160]. Данные для W_m взяты из табл. 20.1

изображены на рис. 20.25, а. Когда тонкий (50 нм) органический слой полностью обедняется, встроенное электрическое поле внутри полупроводника постоянно. Встроенное поле измеряется путем приложения внешнего постоянного смещения и нахождения внешнего потенциала, при котором сигнал электропоглощения исчезает [(см. эффект Штарка)]. Рисунок 20.25, б демонстрирует измеренный сигнал электропоглощения $\Delta T/T$ (относительное изменение проходящего сигнала T) и оптическую плотность пленки MEH-PPV как функцию энергии фотона для структуры Al/MEH-PPV/Al. Причем пик поглощения экситонов обнаружен при 2,25 эВ. Напряжение смещения, при котором исчезает встроенное поле, таким же образом может быть определено для различных других металлов в структурах типа металл/MEH-PPV/Al.

На рис. 20.21 собраны результаты таких измерений для различных металлов и трех органических полупроводников. Кривые положений уровня Ферми в зависимости от работы выхода из металла (рис. 20.25, в, г) показывают, что исследованные металлы не демонстрируют наличия состояний на границе раздела в одночастичной запрещенной зоне, которые фиксируют высоту барьера Шоттки (для неорга-

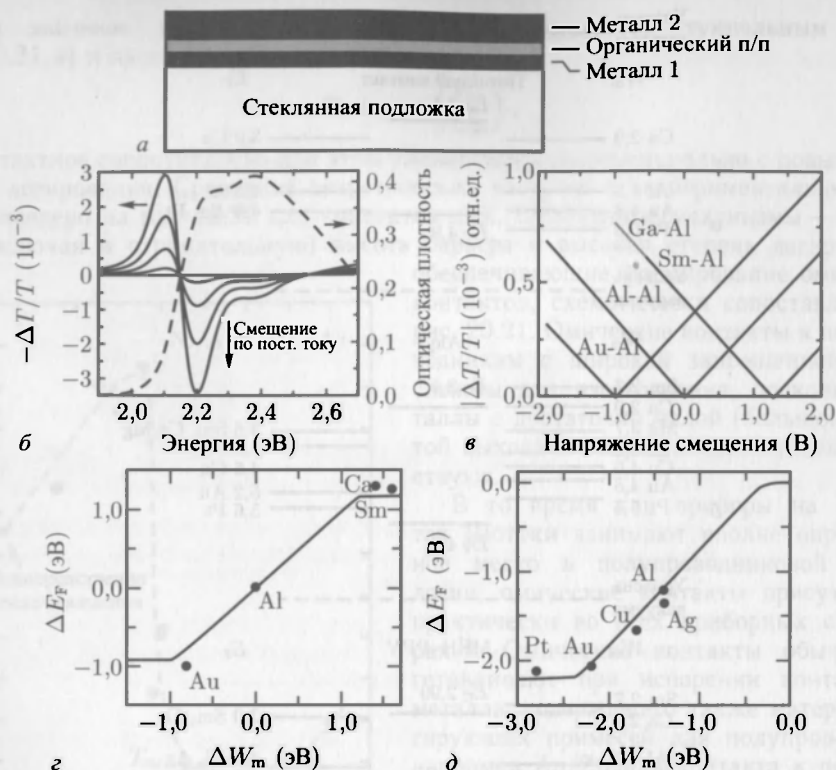


Рис. 20.25. *а* — схематическое изображение МПМ-структуры с органическим полупроводником (sc.) на прозрачной стеклянной подложке. Металл 1 является тонким и полупрозрачным. Толщина органического полупроводника (полимерного или низкомолекулярного) — около 50 нм. *б* — спектры электропоглощения структуры Al/MEN-PPV/Al при четырех различных постоянных напряжениях смещения (непрерывные линии) и спектр оптической плотности (пунктирная линия). *в* — величина отклика электропоглощения при 2,1 эВ как функция напряжения смещения для структур металл/МЕН-PPV/Al. *г, д* — Расчетное (сплошные линии) и экспериментальное (точки) распределения разности потенциалов в структурах металл/МЕН-PPV/Al (*г*) и металл/МЕН-PPV/Ca (*д*) как функция разности работ выхода контактов. Части (б–д) заимствованы из [1159]

нических полупроводников см. рис. 20.5). Ловушка для электронов, такая как C_{60} в МЕН-PPV-структурах, может фиксировать уровень Ферми контактного металла п-типа и приводит к изменению встроенного потенциала [1158].

20.3. Диоды металл–диэлектрик–полупроводник

В диодной структуре металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) диэлектрик помещен как промежуточный слой между металлом и полупроводником. Следовательно, МДП-контакт имеет нулевую проводимость по постоянному току. Как правило, полупроводник имеет тыловой омический контакт к подложке. В качестве диэлектрика в большинстве случаев используется оксид этого полупроводника. В частности, технологическими преимуществами обладает оксид SiO_2 на Si (рис. 20.26). В последнем случае диод называют МОП (металл–окисел–полупроводник) диодом.

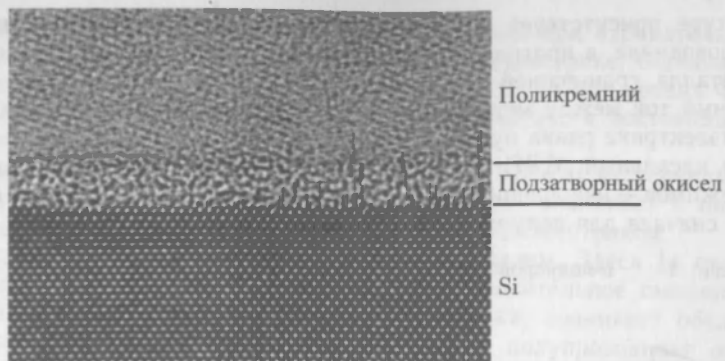


Рис. 20.26. Изображение среза подзатворного окисла толщиной 1,6 нм между поликремнием (см. раздел 23.5.4) и монокристаллическим кремнием, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Из [1161]

Эта структура чрезвычайно важна для исследования поверхности полупроводника и представляет огромную важность для полупроводниковой технологии (планарной интеграции электронных схем, КМОП-технологии). ПЗС (см. раздел 21.3.8) также создаются на основе МДП-диодов.

20.3.1. Зонная диаграмма идеального МДП-диода. Идеальный МДП-диод должен удовлетворять следующим трем условиям:

- i) (как показано на рис. 20.27) при отсутствии внешнего смещения разность энергий ϕ_{ms} между работой выхода металла и энергией срoдства электрону полупроводника

$$\phi_{ms} = W_m - \left(\chi_{sc} + \frac{E_g}{2} \pm e\psi_B \right) \quad (20.59)$$

равна нулю ($\phi_{ms} = 0$). Знак «+» («-») в (20.51) применяется соответственно к р-типу рис. 20.27, б (п-типу, рис. 20.27, а) полупроводника. ψ_B представляет собой разницу между собственным и фактическим уровнями Ферми, $\psi_B = |E_i - E_F|/e > 0$.



Рис. 20.27. Зонная диаграмма идеального МДП-диода с полупроводником п- (а) и р-типа (б) при внешнем напряжении смещения $V = 0$. Толщина диэлектрика («i») обозначена как d . Штрихпунктирная линия показывает собственный уровень Ферми E_i

- ii) В структуре присутствует лишь тот заряд, который непосредственно имеется в полупроводнике, а противоположный ему по знаку заряд находится на поверхности металла, граничащей с окислом.
- iii) Постоянный ток между металлом и полупроводником отсутствует, т.е. проводимость диэлектрика равна нулю.

Когда на идеальный МДП-диод подается смещение, имеет место один из трех основных режимов — накопление (аккумуляция), обеднение и инверсия (рис. 20.28). Обсудим их сначала для полупроводника p-типа.

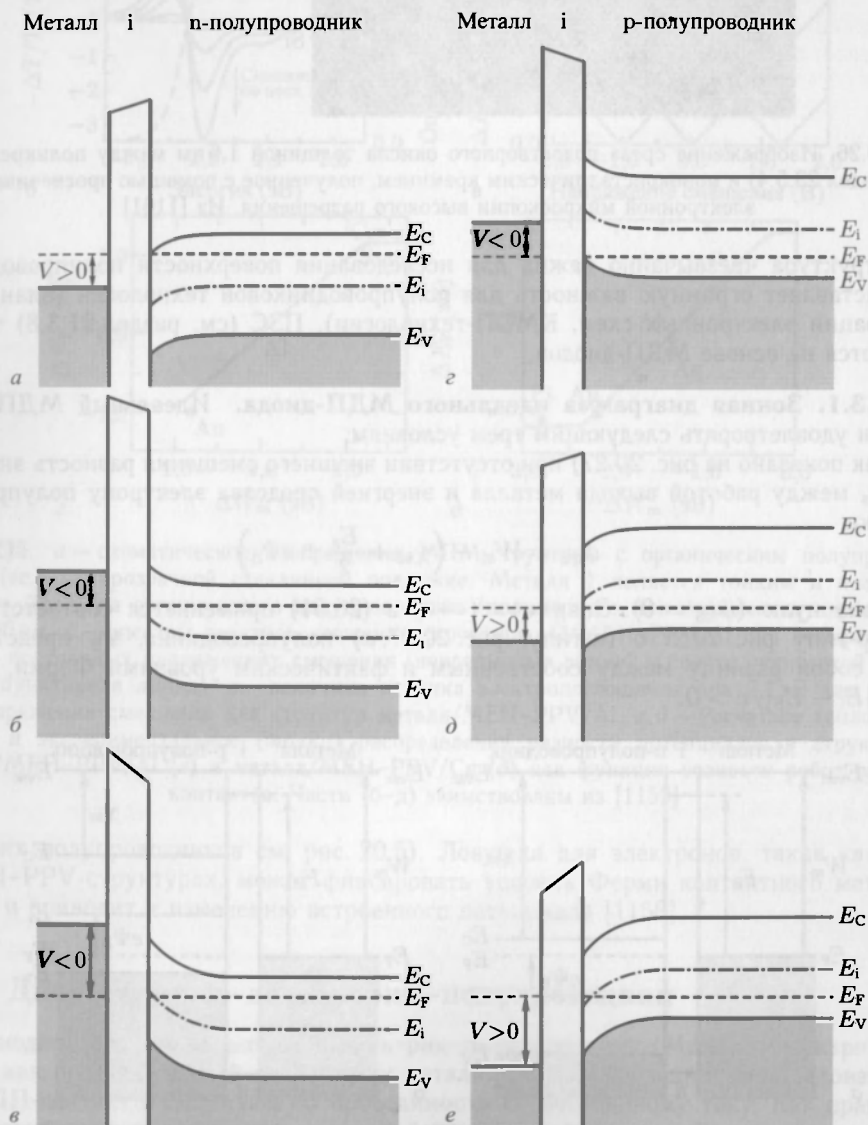


Рис. 20.28. Зонная диаграмма идеальных МДП-диодов на полупроводниках соответственно p-типа (а, б, в) и n-типа (г, д, е) при $V \neq 0$ в состоянии устойчивого равновесия для случаев: аккумуляции (а, г), обеднения (б, д) и инверсии (в, е)

Рисунок 20.28, *г* иллюстрирует случай накопления при отрицательном напряжении на металле. ¹⁾ Часть напряжения падает на диэлектрике, остальная часть — на полупроводнике. Валентная зона изгибается вверх, в сторону уровня Ферми. Квазиуровень Ферми в полупроводнике, тем не менее, остается постоянным, поскольку отсутствует протекание постоянного тока. ²⁾

Поскольку плотность носителей заряда (дырок) зависит экспоненциально от разности энергий $E_F - E_V$, накопление заряда (дырок) возникает в полупроводнике в непосредственной близости от границы раздела с диэлектриком.

На рис. 20.28, *д* показан случай обеднения зарядом. Здесь [к структуре] приложено умеренное обратное напряжение, т.е. положительное смещение находится на металле. В полупроводнике, вблизи диэлектрика, возникает обеднение основными носителями заряда. Квазиуровень Ферми в полупроводнике остается ниже собственного уровня Ферми ($E_i \approx E_C + E_g/2$), т.е. полупроводник во всем объеме остается полупроводником *p*-типа. Если напряжение далее увеличивается до больших значений, вблизи диэлектрика квазиуровень Ферми пересекает собственный уровень и оказывается лежащим выше E_i . В этой области концентрация электронов становится больше концентрации дырок, и мы имеем случай инверсии. Инверсия называется «слабой», если уровень Ферми достаточно близок к E_i . Инверсия называется «сильной», когда уровень Ферми лежит близко к дну зоны проводимости.

Такие же явления возникают в полупроводниках *p*-типа при противоположных знаках напряжения, соответствующих накоплению и обеднению электронами. В случае инверсии вблизи диэлектрика $p > n$ (рис. 20.28, *а–в*).

20.3.2. Область пространственного заряда. Теперь рассчитаем распределение заряда и электрического поля в идеальном МДП-диоде, следуя методологии авторов [1162]. Введем потенциал Ψ , через который определим различие между собственным объемным уровнем Ферми и фактическим собственным уровнем E_i , т.е. $-e\Psi(x) = E_i(x) - E_i(x \rightarrow \infty)$ (см. рис. 20.29). Его величина на поверхности полупроводника обозначена как поверхностный потенциал Ψ_s . Его значение положительно, т.е. $\Psi_s > 0$, если собственный уровень Ферми на поверхности находится ниже объемного уровня Ферми.

Концентрации электронов и дырок определяются выражениями (для полупроводника *p*-типа)

$$n_p = n_{p0} \exp(\beta\psi), \quad (20.60a)$$

$$p_p = p_{p0} \exp(-\beta\psi), \quad (20.60б)$$

где n_{p0} (p_{p0}) — объемные концентрации электронов (дырок) соответственно, а $\beta = e/kT > 0$.

Таким образом, суммарный свободный заряд дается формулой

$$n_p - p_p = n_{p0} \exp(\beta\psi) - p_{p0} \exp(-\beta\psi). \quad (20.61)$$

¹⁾ Использование такой полярности аналогично прямому смещению соответствующего диода Шоттки, поскольку положительный полюс в этом случае находится на полупроводнике *p*-типа.

²⁾ Заметим, что для того, чтобы прийти к ситуациям, показанным на рис. 20.28 от случая нулевого смещения на рис. 20.27, через структуру должен пройти ток, т.к. носители заряда перераспределяются. Рисунок 20.28 показывает устойчивое равновесие после того, как затухают эффекты переходных процессов, имеющих место при включении напряжения. Тем не менее, время, необходимое для того, чтобы достичь состояния устойчивого равновесия от нулевого смещения (тепловое равновесие), может быть достаточно долгим (порядка нескольких дней, см. раздел 21.3.8).

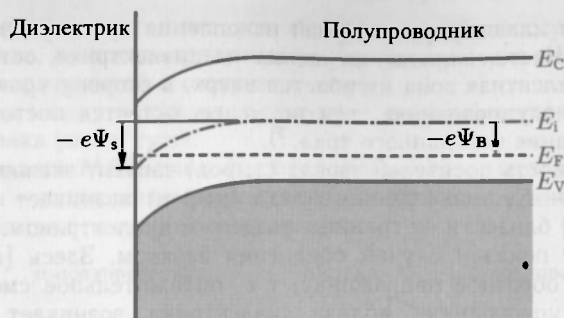


Рис. 20.29. Зонная диаграмма МДП-диода в приповерхностной области полупроводника p-типа. Накопление заряда возникает при $\Psi_s < 0$, обеднение — при $\Psi_s > 0$, а инверсия (как показано на этом рисунке) при $\Psi_s > \Psi_B > 0$

Концентрации электронов и дырок у поверхности обозначены индексом «s» и выражены как ¹⁾

$$n_s = n_{p0} \exp(\beta\psi_s), \quad (20.62a)$$

$$p_s = p_{p0} \exp(-\beta\psi_s). \quad (20.62b)$$

Воспользуемся уравнением Пуассона $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_s}$, в котором плотность заряда описывается как

$$\rho(x) = e[p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x)]. \quad (20.63)$$

В качестве граничных условий примем предположение, что достаточно далеко от поверхности (при $x \rightarrow \infty$) есть нейтральная область (сравните с (7.47)), т. е.

$$n_{p0} - p_{p0} = N_D^+ - N_A^-, \quad (20.64)$$

и что $\psi = 0$. Заметим, что величина $N_D^+ - N_A^-$ должна быть постоянной во всем объеме однородного полупроводника с полностью ионизированной примесью. Следовательно, равенство (20.64) (но не зарядовая нейтральность) также выполняется во всем объеме полупроводника. При подстановке (20.61) в уравнение Пуассона получим

$$\frac{\partial^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_s} \{p_{p0} [\exp(-\beta\psi) - 1] - n_{p0} [\exp(\beta\psi) - 1]\}. \quad (20.65)$$

Интегрируя уравнение Пуассона и используя следующие соотношения

$$\mathcal{F}(\psi) = \left[(\exp(-\beta\psi) + \beta\psi - 1) + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} (\exp(\beta\psi) + \beta\psi - 1) \right]^{1/2}, \quad (20.66a)$$

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s kT}{e^2 p_{p0}}} = \sqrt{\frac{\epsilon_s}{e\beta p_{p0}}}, \quad (20.66b)$$

где L_D — дебаевская длина для дырок, выражение для электрического поля записывается как

$$\mathcal{E} = -\frac{\partial\psi}{\partial x} = \pm \frac{\sqrt{2} kT}{e L_D} F(\psi). \quad (20.67)$$

¹⁾ Ψ_s представляет собой падение напряжения в полупроводнике, которое будет обсуждаться более подробно в разделе 20.3.3. В этом смысле, Ψ_s для МДП-диодов то же, что и величина $V_{bi} - V$ для контактов Шоттки.

Положительный (отрицательный) знак будет при $\Psi > 0$ ($\Psi < 0$) соответственно. На поверхности в качестве Ψ берется потенциал Ψ_s . Полный заряд Q_s на единицу площади, создающий на поверхности поле величиной

$$\mathcal{E}_s = -\frac{\partial \psi}{\partial x} = \pm \frac{\sqrt{2} kT}{e L_D} F(\psi_s), \quad (20.68)$$

определяется законом Гаусса как $Q_s = -\epsilon_s \mathcal{E}_s$.

Зависимость плотности пространственного заряда от поверхностного потенциала¹⁾ изображена на рис. 20.30. Если величина Ψ_s отрицательна, F определяется в основном первым членом в (20.66а), а поверхностный заряд положителен (режим накопления) и пропорционален $Q_s \propto \exp(-\beta |\Psi|/2)$. При $\Psi_s = 0$ (идеальный) МДП-диод удовлетворяет условию плоских зон и поверхностный заряд равен нулю. В случае когда $0 \leq \Psi_s \leq \Psi_B$, пространственный заряд отрицателен (режим обеднения), и F определяется главным образом вторым членом в уравнении (20.66а), т. е. $\Psi_s \propto \sqrt{\Psi_s}$. При $\Psi_s \gg \Psi_B$ структура находится в режиме (слабой) инверсии и пространственный заряд определяется четвертым членом уравнения (20.66а), $Q_s \propto -\exp(-\beta \Psi/2)$. Сильная инверсия наступает при $\Psi_s^{inv} \approx 2\Psi_B = 2kT \ln(N_A/n_i)/e$.

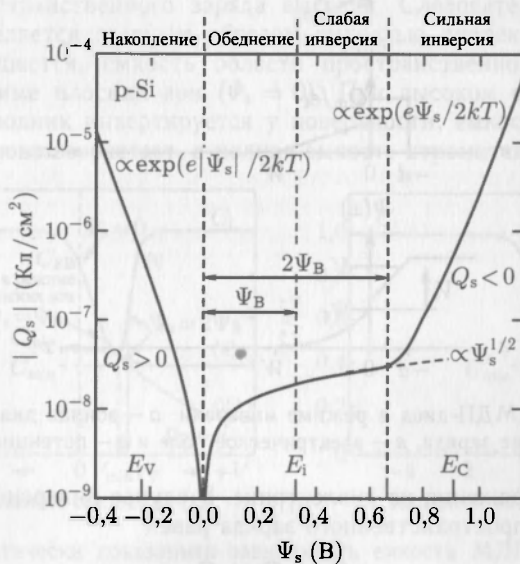


Рис. 20.30. Зависимость пространственного заряда от поверхностного потенциала Ψ_s для кремния p-типа с $N_A = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$. Режим плоских зон имеет место при $\Psi_s = 0$

Для случая сильной инверсии зонная диаграмма показана на рис. 20.31 вместе со значениями заряда, напряженности поля и потенциала. Полное падение напряжения V вдоль структуры МДП-диода

$$V = V_i + \Psi_s, \quad (20.69)$$

¹⁾ Заметим, что здесь мы обсуждаем область пространственного заряда только по отношению к Ψ_s и падению напряжения на полупроводнике, а зависимость самого потенциала Ψ_s от напряжения смещения будет обсуждаться в следующем разделе.

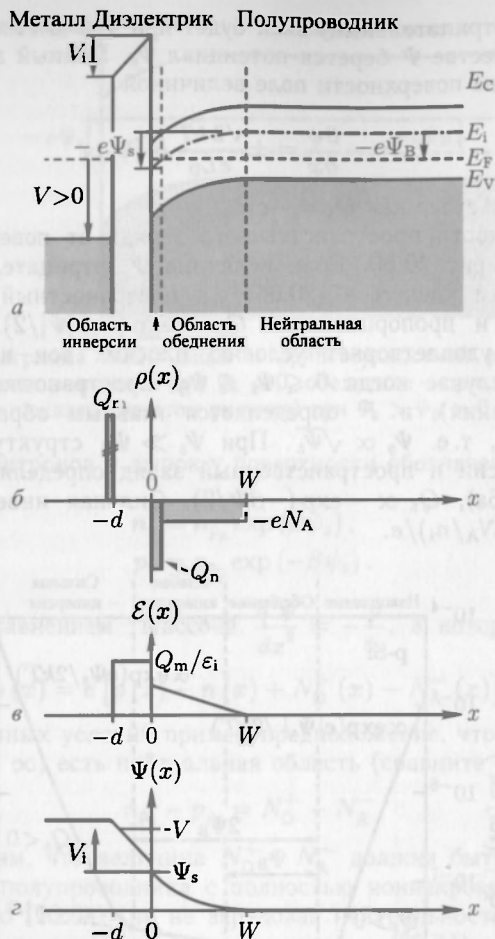


Рис. 20.31. Идеальный МПП-диод в режиме инверсии: а — зонная диаграмма, б — распределение заряда, в — электрическое поле и г — потенциал

где V_i — падение напряжения на диэлектрике. В случае инверсии заряд (на единицу площади) в области пространственного заряда равен

$$Q_s = Q_d + Q_n \quad (20.70)$$

и состоит из заряда обеднения (ионизированные акцепторы)

$$Q_d = -ewN_A, \quad (20.71)$$

где w является шириной обедненной области, и инверсионного заряда Q_n , который присутствует только в приповерхностной области.

Поверхность металла несет на себе противоположный заряд

$$Q_m = -Q_s \quad (20.72)$$

вследствие общей зарядовой электростатической нейтральности. В случае идеального МПП-диода сам диэлектрик не привносит своих зарядов.

20.3.3. Емкость. Диэлектрик можно представить в виде конденсатора с диэлектрической проницаемостью ϵ_i и толщиной d . Тогда его емкость есть

$$C_i = \frac{\epsilon_i}{d}. \quad (20.73)$$

Между зарядами $-Q_s$ и Q_s напряженность поля \mathcal{E}_i в диэлектрике

$$\mathcal{E}_i = \frac{|Q_s|}{\epsilon_i}. \quad (20.74)$$

При этом падение напряжения V_i на диэлектрике равно

$$V_i = \epsilon_i d = \frac{|Q_s|}{C_i}. \quad (20.75)$$

Полная емкость C МДП-диода определяется последовательно соединенными емкостями диэлектрика и обедненного слоя

$$C = \frac{C_i C_d}{C_i + C_d}. \quad (20.76)$$

Емкость области пространственного заряда изменяется с изменением приложенного напряжения (рис. 20.32). При прямом смещении (режим накопления) емкость области пространственного заряда высокая. Следовательно, общая емкость МДП-диода определяется главным образом емкостью диэлектрика $C \approx C_i$. Когда напряжение уменьшается, емкость области пространственного заряда падает до $C_d = \epsilon_s/L_D$ в режиме плоских зон ($\psi_s = 0$). При высоком обратном напряжении смещения полупроводник инвертируется у поверхности, емкость области пространственного заряда снова возрастает, а полная емкость стремится к C_i .

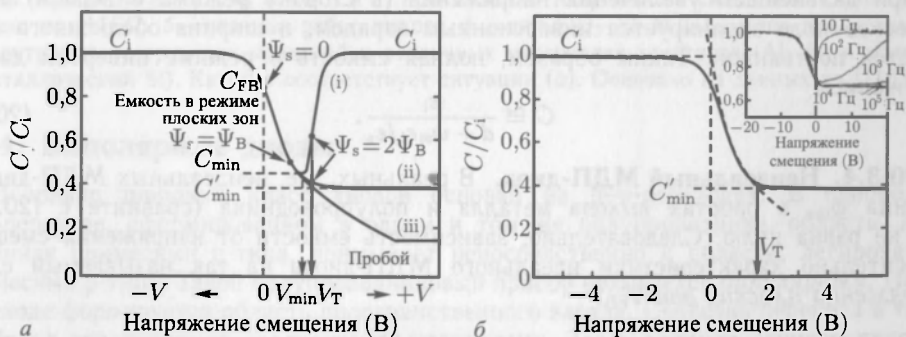


Рис. 20.32. *а* — схематически показанная зависимость емкости МДП-диода от напряжения смещения на низких частотах (i), на высоких частотах (ii) и в режиме глубокого обеднения (iii). *б* — емкость диода Si/SiO_2 ($N_A = 1,45 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $d = 200 \text{ \AA}$) на высоких частотах. На врезке показана частотная зависимость емкости при различных частотах согласно обозначениям. Адаптировано из [1163]

Предыдущее рассмотрение предполагает, что плотность заряда в полупроводнике изменяется с напряжением смещения достаточно быстро.¹⁾ Инверсионный заряд должен исчезать вследствие рекомбинации, которая ограничена постоянной времени рекомбинации τ . На частотах, близких к τ^{-1} или выше, заряд в инверсионном слое уже не может следовать за изменением напряжения смещения и емкость

¹⁾ Обычно на диоде устанавливается постоянное напряжение смещения V и емкость изменяется добавлением к нему напряжения небольшой амплитуды δV при $\delta V \ll V$.

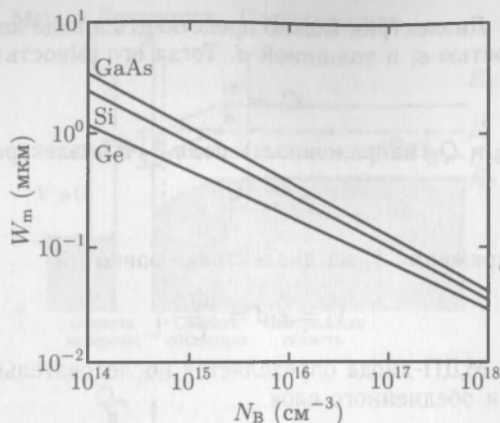


Рис. 20.33. Максимальная ширина обедненного слоя w_m (20.77) при комнатной температуре в режиме глубокого обеднения у диодов GaAs, Si, Ge в зависимости от уровня объемного легирования примесями

полупроводника выражается величиной $C_d \cong \epsilon_s/w_m$. Величина w_m (рис. 20.33) — максимальная ширина обедненного слоя в начале инверсии (сравните с (20.9))

$$w_m \cong \sqrt[4]{\frac{2\epsilon_s}{eN_A} \eta_{inv}} = \sqrt[4]{\frac{4\epsilon_s kT \ln(N_A/n_i)}{e^2 N_A}}. \quad (20.77)$$

При дальнейшем увеличении напряжения (в сторону режима инверсии) электрическое поле экранируется инверсионным зарядом, и ширина обедненного слоя остается постоянной. Таким образом, полная емкость в режиме инверсии дается выражением

$$C \cong \frac{\epsilon_i}{d + w_m \epsilon_i / \epsilon_s}. \quad (20.78)$$

20.3.4. Неидеальный МДП-диод. В реальных, т.е. неидеальных МДП-диодах разница ϕ_{ms} в работах выхода металла и полупроводника (сравните с (20.59)) уже не равна нулю. Следовательно, зависимость емкости от напряжения смещена относительно характеристики идеального МДП-диода на так называемый сдвиг напряжения плоских зон V_{FB} :

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_{ox}}{C_i}. \quad (20.79)$$

Напряжение плоских зон может быть дополнительно смещено зарядами Q_{ox} в окисле, которыми до сих пор пренебрегали. Такие заряды могут захватываться, т.е. фиксироваться в некоторой пространственной позиции, или перемещаться, как, например, ионы натрия.

При использовании Al в качестве металла ($\phi_m = 4,1$ эВ) и Si n-типа ($\phi_s = 4,35$ эВ) потенциал смещения плоских зон составляет $\phi_{ms} = -0,25$ эВ, как схематически показано на рис. 20.34, а, при нулевом напряжении смещения диода. V_{FB} разбивается на 0,2 эВ и 0,05 эВ для окисла и кремния соответственно. На рис. 20.34, б зависимость ϕ_{ms} от концентрации легирующих примесей, типа проводимости и типа металла показана для различных SiO₂-Si МДП-диодов. Диод Au-SiO₂-Si с кремнием р-типа и $N_A \approx 10^{15}$ см⁻³ полностью удовлетворяет условиям идеального МДП-диода с соблюдением $\phi_{ms} = 0$.

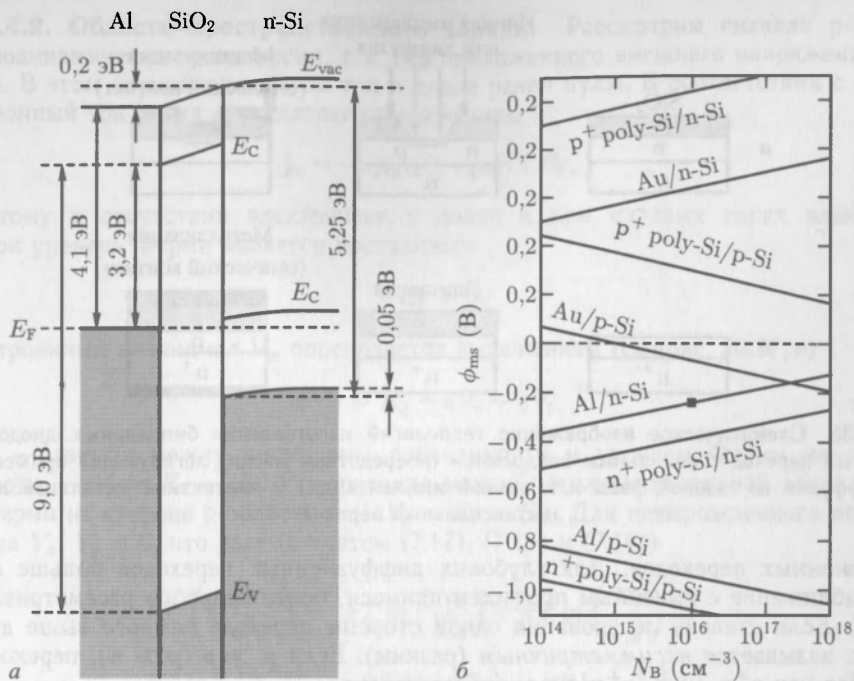


Рис. 20.34. *а* — схематическое изображение зонной диаграммы диода Al-SiO₂-Si (п-типа) с толщиной окисла 50 нм и $N_D = 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при нулевом напряжении смещения. Основано на данных из [1164]. *б* — разница работ выхода ϕ_{ms} для SiO₂-Si МДП-диодов при различной концентрации легирующих примесей и различных материалах электрода (Al, Au и поликристаллический Si). Квадрат соответствует ситуации (*а*). Основано на данных из [1165]

20.4. Биполярные диоды

Довольно широкий класс диодов основан на р-п-переходах. В однородном р-п-переходе, сформированном в одном и том же полупроводнике, область, легированная примесями п-типа, примыкает непосредственно к области, легированной примесями р-типа. Такой полупроводниковый прибор называется *биполярным*. На его переходе формируется область пространственного заряда. Свойства переноса в таких приборах определяются неосновными носителями. Здесь важным случаем является рп-диод, в котором область собственной концентрации (или слаболегированная область) находится между легированными областями (раздел 20.5.8). Если области с различным легированием принадлежат различным полупроводниковым материалам, диод представляет собой гетероструктурный р-п-диод (раздел 20.5.12). Применяются различные методы изготовления рп диодов (рис. 20.35).

20.4.1. Зонная диаграмма. Если профиль легирования примесями на переходе достаточно резко меняется, переход называется *резким* (рис. 20.36). Такая геометрия характерна для случая эпитаксиальных р-п-переходов, где слои с разным легированием выращиваются последовательно один над другим.¹⁾ Приближение резкого перехода также подходит для сплавных, ионно-имплантированных и мелких

¹⁾ При этом легирующую примесь и условия выращивания, в частности температуру, необходимо выбирать так, чтобы не происходило взаимопроникновения примесей.

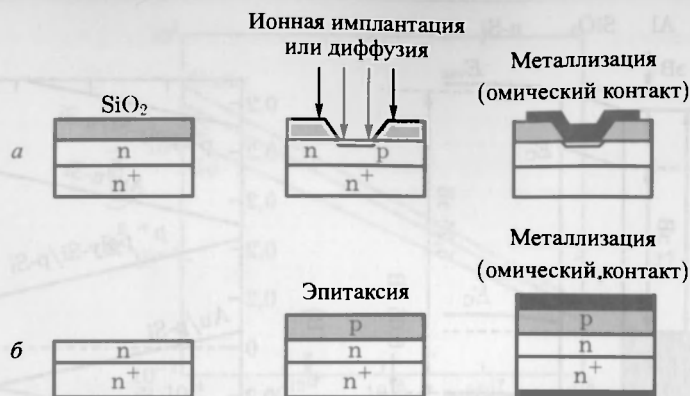


Рис. 20.35. Схематическое изображение технологий изготовления биполярных диодов: а — планарный переход с локальным внедрением (посредством маски) легирующей примеси (путем диффузии из газовой фазы или ионной имплантации) и контактной металлизации. б — эпитаксиальный переход

диффузионных переходов. Для глубоких диффузионных переходов больше подходит приближение с линейным профилем примеси, более подробно рассматриваемым в [384]. Если степень легирования одной стороны перехода намного выше другой, переход называется *несимметричным* (резким). Если $n \gg p$ ($p \gg n$), переход обозначается как p^+n -диод (p^+p -диод) соответственно.

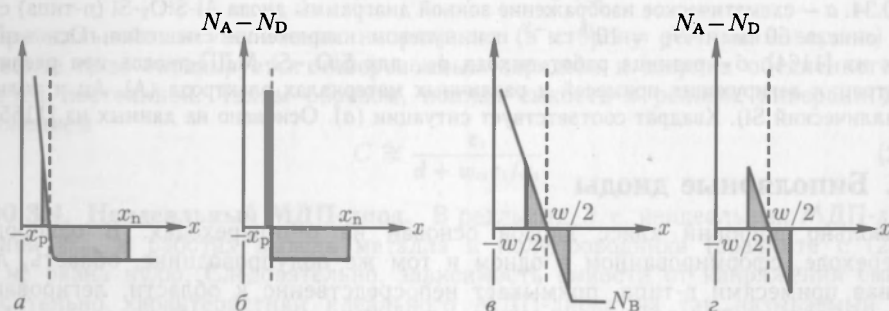


Рис. 20.36. Распределение легирующих примесей в резком переходе (а, б) и в приближении линейного профиля легирования (в, г). (а, в) показывают реальное распределение примесей, (б, г) идеализированное распределение ионизованных примесей

Термодинамическое равновесие в p - n -диодах рассматривается здесь как для чисто электронной системы. Термодинамическая стабильность соответствующих пространственно неоднородных распределений легирующих примесей обсуждается в [1166]. Как правило, термодинамическая хаотизация неоднородно распределенных химических примесей осуществляется за счет соответствующих градиентных потоков, однако процесс такого саморазрушения p - n -переходов чрезвычайно медленный из-за соответствующей малости диффузионных коэффициентов легирующей примеси в полупроводниковой решетке. Ясно, что при повышении температуры отмеченное саморазрушение ускоряется (раздел 4.2.3). Заметим, однако, что термодинамически стабильные градиенты концентрации и соответствующие встроенные поля могут существовать в некоторых многокомпонентных системах [1166].

20.4.2. Область пространственного заряда. Рассмотрим сначала р-п-диод в термодинамическом равновесии, т. е. без приложенного внешнего напряжения смещения. В этом случае суммарный ток в диоде равен нулю. В соответствии с (8.52а) электронный ток диода определяется выражением

$$j_n = -e\mu_n n \mathcal{E} - \mu_n n \nabla E_F, \quad (20.80)$$

и поэтому в отсутствии электрических полей и при нулевых токах электронов и дырок уровень Ферми является постоянным

$$\nabla E_F = 0. \quad (20.81)$$

Встроенный потенциал V_{bi} определяется выражением (см. рис. 20.37, в)

$$eV_{bi} = E_g + eV_n + eV_p, \quad (20.82)$$

где V_n — разность между дном зоны проводимости и уровнем Ферми на стороне п-области, $-eV_n = E_C - E_F$. V_p — разность между потолком валентной зоны и уровнем Ферми на стороне р-области и $-eV_p = E_F - E_V$. Для невырожденного полупроводника $V_n, V_p < 0$, что дает (с учетом (7.17), (7.15) и (7.16))

$$\begin{aligned} eV_{bi} &= kT \left(\frac{N_C N_V}{n_i^2} \right) - \left[kT \ln \left(\frac{N_C}{n_{n0}} \right) + kT \ln \left(\frac{N_V}{p_{p0}} \right) \right], \\ &= kT \ln \left(\frac{p_{p0} n_{n0}}{n_i^2} \right) = kT \ln \left(\frac{p_{p0}}{p_{n0}} \right) = kT \ln \left(\frac{n_{n0}}{n_{p0}} \right), \end{aligned} \quad (20.83a)$$

$$\cong kT \left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right). \quad (20.83b)$$

Плотности электронов и дырок по обеим сторонам перехода (n_{p0} и p_{p0} в точке $x = -x_p$ и n_{n0} и p_{n0} в точке $x = x_n$) связаны друг с другом (если переписать выражение (20.75а) соответствующим образом) как

$$n_{p0} = n_{n0}^\bullet \exp(\beta V_{bi}), \quad (20.84a)$$

$$p_{n0} = p_{p0} \exp(-\beta V_{bi}). \quad (20.84b)$$

С микроскопической точки зрения выравнивание уровней Ферми в п- и р-областях происходит вследствие диффузии электронов и дырок в противоположные р- и п-области соответственно. Электроны и дырки рекомбинируют в обедненном слое. Следовательно, в п-области ионизированные доноры и в р-области ионизированные акцепторы остаются без изменений (рис. 20.37, а). Эти заряды создают электрическое поле, которое работает против диффузионного тока (рис. 20.37, в). В термодинамическом равновесии диффузионный и дрейфовый токи уравниваются друг друга и уровень Ферми становится постоянным.

Величины для встроенных потенциалов показаны на рис. 20.38 для Si и GaAs диодов. Пространственное распределение потенциала в обедненной области определяется через уравнение Пуассона.

Предположим, что доноры и акцепторы полностью ионизированы. Также пренебрежем сначала основными носителями в обедненных областях на п- и р-сторонах.¹⁾

¹⁾ Резкое уменьшение плотности основных носителей на границе области пространственного заряда соответствует нулевой температуре.

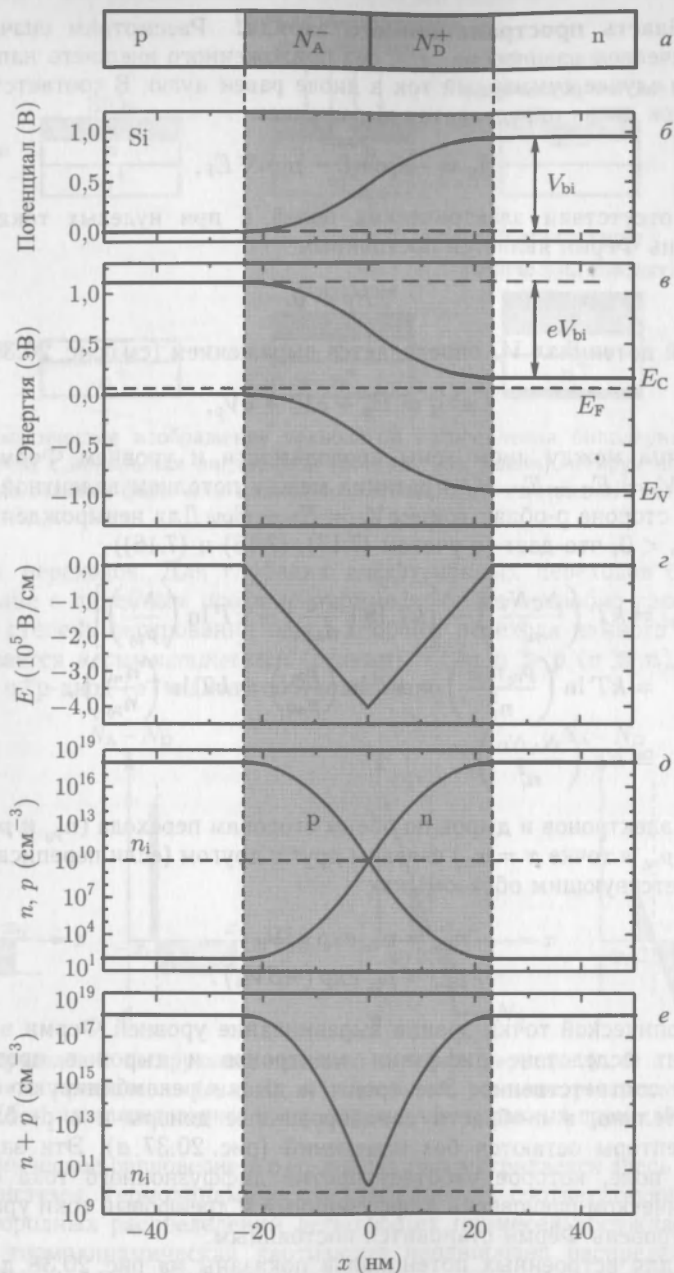


Рис. 20.37. Симметричный р-п-переход (в приближении резкой границы обеднения) в термодинамическом равновесии (нулевое напряжение смещения) для Si при комнатной температуре и $N_A = N_D = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. *а* — схематическое представление р-легированной и п-легированной областей с обедненным слоем (область, закрашенная серым цветом) и фиксированными пространственными зарядами, *б* — диффузионный потенциал, *в* — зонная диаграмма с уровнем Ферми (штриховая линия), *г* — напряженность электрического поля, *д* — концентрации свободных носителей n и p , *е* — полная плотность свободных носителей $n + p$

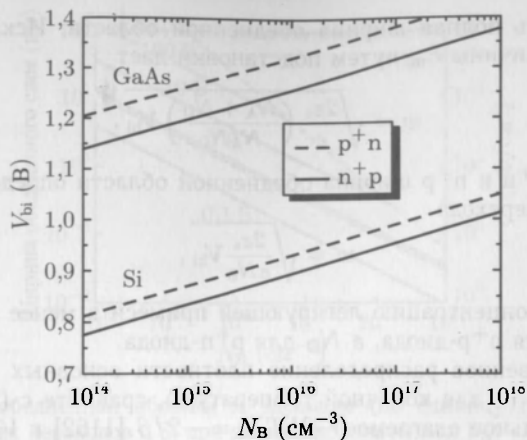


Рис. 20.38. Встроенный потенциал как функция концентрации примеси в низколегированной области асимметричных Si и GaAs p-n-диодов

В этом приближении уравнение Пуассона в обедненных областях в p- и p-областях будет выглядеть следующим образом

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{eN_D}{\epsilon_s}, \quad 0 \leq x \leq x_n, \quad (20.85a)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{eN_A}{\epsilon_s}, \quad -x_p \leq x \leq 0. \quad (20.85b)$$

Первое интегрирование (вместе с граничными условиями, означающими, что напряженность электрического поля равна нулю на границах обедненной области) дает для напряженности электрического поля в двух областях

$$\mathcal{E}(x) = \frac{e}{\epsilon_s} N_D (x - x_n), \quad 0 \leq x \leq x_n, \quad (20.86a)$$

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{e}{\epsilon_s} N_A (x + x_p), \quad -x_p \leq x \leq 0. \quad (20.86b)$$

Отсюда для максимальной напряженности поля \mathcal{E}_m в точке $x = 0$ получим

$$\mathcal{E}_m = \frac{eN_D x_n}{\epsilon_s} = \frac{eN_A x_p}{\epsilon_s}. \quad (20.87)$$

Непрерывность поля в точке $x = 0$ эквивалентна нейтральности суммарного заряда

$$N_D x_n = N_A x_p. \quad (20.88)$$

Второе интегрирование дает распределение потенциала (если взять $V(x = 0) = 0$)

$$V(x) = -\mathcal{E}_m \left(x - \frac{x^2}{2x_n} \right), \quad 0 \leq x \leq x_n, \quad (20.89a)$$

$$V(x) = -\mathcal{E}_m \left(x + \frac{x^2}{2x_p} \right), \quad -x_p \leq x \leq 0. \quad (20.89b)$$

Встроенный потенциал $V_{bi} = V(x_n) - V(-x_p) > 0$ связан с максимальным значением напряженности поля через

$$V_{bi} = -\frac{1}{2} \mathcal{E}_m w, \quad (20.90)$$

где $w = x_n + x_p$ есть полная ширина обедненной области. Исключение из формул (20.87) и (20.90) величины \mathcal{E}_m путем подстановки дает

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{e} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) V_{bi}}. \quad (20.91)$$

Для переходов p^+n и p^+p ширина обедненной области определяется менее легированной стороной перехода

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{e N_B} V_{bi}}, \quad (20.92)$$

где N_B обозначает концентрацию легирующей примеси в менее легированной части перехода, т. е. N_A для p^+p -диода, а N_D для p^+n -диода.

Если пространственное распределение плотности основных носителей рассмотреть более подробно (и для конечной температуры, сравните с (20.12)), необходимо добавить дополнительное слагаемое $-2kT/e = -2/\beta$ [1162] к V_{bi}

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{e} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) \left(V_{bi} - V' - \frac{2kT}{e} \right)}. \quad (20.93)$$

Внешнее напряжение смещения V также включено в формулу. Если ширину обедненной области при нулевом напряжении смещения обозначить как w_0 , ширина обедненной области при произвольном напряжении может быть записана как

$$\begin{aligned} w(V) &= w_0 \sqrt{1 - \frac{V}{V_{bi} - 2/\beta}} \approx \\ &\approx w_0 \sqrt{1 - \frac{V}{V_{bi}}}. \end{aligned} \quad (20.94)$$

С использованием дебаевской длины (сравните с (20.666))

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s kT}{e^2 N_B}} \quad (20.95)$$

ширину обедненного слоя для несимметричного диода можно записать как ($\beta = e/kT$)

$$w = L_D \sqrt{2(\beta V_{bi} - \beta V - 2)}. \quad (20.96)$$

Дебаевская длина является функцией степени легирования и показана

для Si на рис. 20.39. При уровне легирования 10^{16} см^{-3} дебаевская длина в кремнии составляет 40 нм при комнатной температуре. Для несимметричных переходов ширина обедненного слоя составляет порядка $6 L_D$ для Ge, $8 L_D$ для Si и $10 L_D$ для GaAs.

Внешнее смещение считается положительным, если его положительный (отрицательный) полюс приложен соответственно к p -области (n -области). Обратное напряжение смещения имеет противоположную полярность. Если приложено обратное напряжение смещения, ширина обедненной области увеличивается (рис. 20.40).

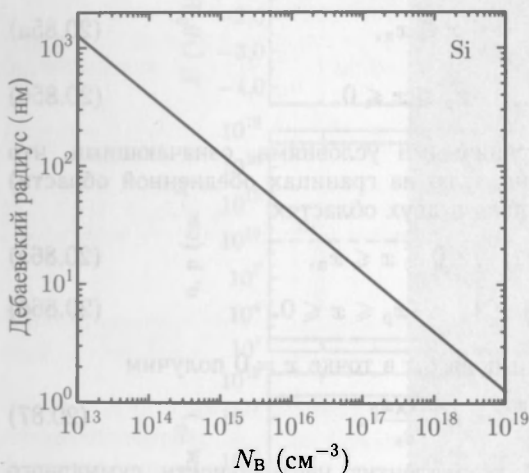


Рис. 20.39. Дебаевская длина в Si при комнатной температуре как функция степени легирования N_B в соответствии с (20.95)

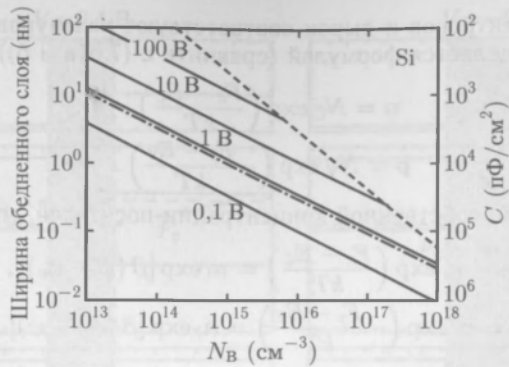


Рис. 20.40. Ширина обедненной области и удельная (на единицу площади) емкость для несимметричных резких переходов в Si при различных значениях $V_{bi} - V - 2kT/e$, указанных на рисунке. Штрихпунктирная линия построена для нулевого напряжения смещения, простая пунктирная линия показывает предельные значения емкости, ограниченные лавинным пробоем. Переработано из [384]

20.4.3. Емкость. Емкость обедненного слоя определяется через изменение заряда при изменении внешнего напряжения смещения. Она дается формулой

$$C = \left| \frac{dQ}{dV} \right| = \frac{d(eN_B w)}{d(w^2 e N_B / 2\epsilon_s)} = \frac{\epsilon_s}{w} = \frac{\epsilon_s}{\sqrt{2} L_D} \sqrt{\beta V_{bi} - \beta V - 2}. \quad (20.97)$$

Таким образом, емкость обедненного слоя обратно пропорциональна его ширине (см. вертикальные шкалы (левую и правую) на рис. 20.40). Более подробное рассмотрение измерений емкости дано в [1167]. Величина $1/C^2$ пропорциональна внешнему напряжению смещения

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2L_D^2}{\epsilon_s^2} (\beta V_{bi} - \beta V - 2). \quad (20.98)$$

При использовании C - V -спектроскопии уровень легирования примесями может быть получен из наклона характеристики

$$\frac{d(1/C^2)}{dV} = \frac{2\beta L_D^2}{\epsilon_s^2} = \frac{2}{e\epsilon_s N_B}. \quad (20.99)$$

А встроенный потенциал может быть найден из интерполяции к значению напряжения, при котором $1/C^2 = 0$.

20.4.4. Вольт-амперные характеристики

Идеальные вольт-амперные характеристики

Здесь рассматриваются токи в термодинамическом равновесии ($V = 0$) и при внешнем напряжении смещения. Рассчитаем характеристику диода. При этом для начала сделаем следующие предположения: резкий р-п-переход, больцмановское приближение, низкий уровень инжекции, т.е. плотность инжектированных неосновных носителей мала по сравнению с плотностью основных носителей, в обедненной области отсутствует генерация свободных носителей, т.е. токи электронов и дырок постоянны во всей обедненной области. При наличии внешнего напряжения

смещения энергий электронов и дырок соответствуют квазиуровням Ферми, и плотность носителей определяется формулой (сравните с (7.61а и б))

$$n = N_C \exp \left(\frac{F_n - E_C}{kT} \right), \quad (20.100a)$$

$$p = N_V \exp \left(-\frac{F_p - E_V}{kT} \right). \quad (20.100б)$$

Используя значение собственной концентрации носителей, можно записать

$$n = n_i \exp \left(\frac{F_n - E_C}{kT} \right) = n_i \exp [\beta (\psi - \phi_n)], \quad (20.101a)$$

$$p = n_i \exp \left(-\frac{F_p - E_V}{kT} \right) = n_i \exp [\beta (\phi_p - \psi)], \quad (20.101б)$$

где ϕ и ψ — потенциалы, относящиеся к (квази-) уровню Ферми и собственным уровням Ферми, $-e\phi_{n,p} = F_{n,p}$ и $-e\psi = E_i$. Потенциалы ϕ_n и ϕ_p могут быть также выражены как

$$\phi_n = \psi - \beta^{-1} \ln \left(\frac{n}{n_i} \right), \quad (20.102a)$$

$$\phi_p = \psi + \beta^{-1} \ln \left(\frac{p}{p_i} \right). \quad (20.102б)$$

Произведение np определяется формулой

$$np = n_i^2 \exp [\beta (\phi_p - \phi_n)]. \quad (20.103)$$

Ясно, что при термодинамическом равновесии (нулевое смещение) $\phi_n = \phi_p$ и $np = n_i^2$. При прямом смещении $\phi_n - \phi_p > 0$ (рис. 20.41, а), а $np > n_i^2$. При обратном смещении $\phi_n - \phi_p < 0$ (рис. 20.41, б), и $np < n_i^2$.

Плотность тока электронов (на единицу площади) определяется из выражения (8.57а) при условии, что $\mathbf{E} = \nabla\psi$, а n определяется формулой (20.101а) как ¹⁾

$$\mathbf{j}_n = -e\mu_n (n\mathbf{E} + \beta^{-1}\nabla n) = en\mu_n \nabla\phi_n. \quad (20.104)$$

Подобным образом получаем выражение для плотности тока дырок (используя (8.57б) и (20.101б))

$$\mathbf{j}_p = -e\mu_p (p\mathbf{E} - \beta^{-1}\nabla p) = -en\mu_p \nabla\phi_p. \quad (20.105)$$

Ток в обедненной области не изменяется (поскольку в данном приближении не предполагается ни рекомбинации, ни генерации). Градиент квазиуровней Ферми в обедненной области очень мал, а квазиуровни Ферми $\phi_{n,p}$ практически постоянны. Электронный и дырочный токи показаны на рис. 20.42 вместе с плотностью носителей. Изменение плотности носителей в области пространственного заряда обусловлено главным образом изменением ψ (или E_i).

Следовательно, падение напряжения на обедненном слое равно $V = \phi_n - \phi_p$, и формула (20.103) принимает вид

$$np = n_i^2 \exp (\beta V). \quad (20.106)$$

Плотность электронов на границе обедненной области на стороне р-типа (при $x = -x_p$) равна (с учетом выражения (20.106))

$$n_p = \frac{n_i^2}{p_p} \exp (\beta V) = n_{p0} \exp (\beta V). \quad (20.107)$$

¹⁾ Напомним читателю, что μ_n была задана как отрицательная величина.

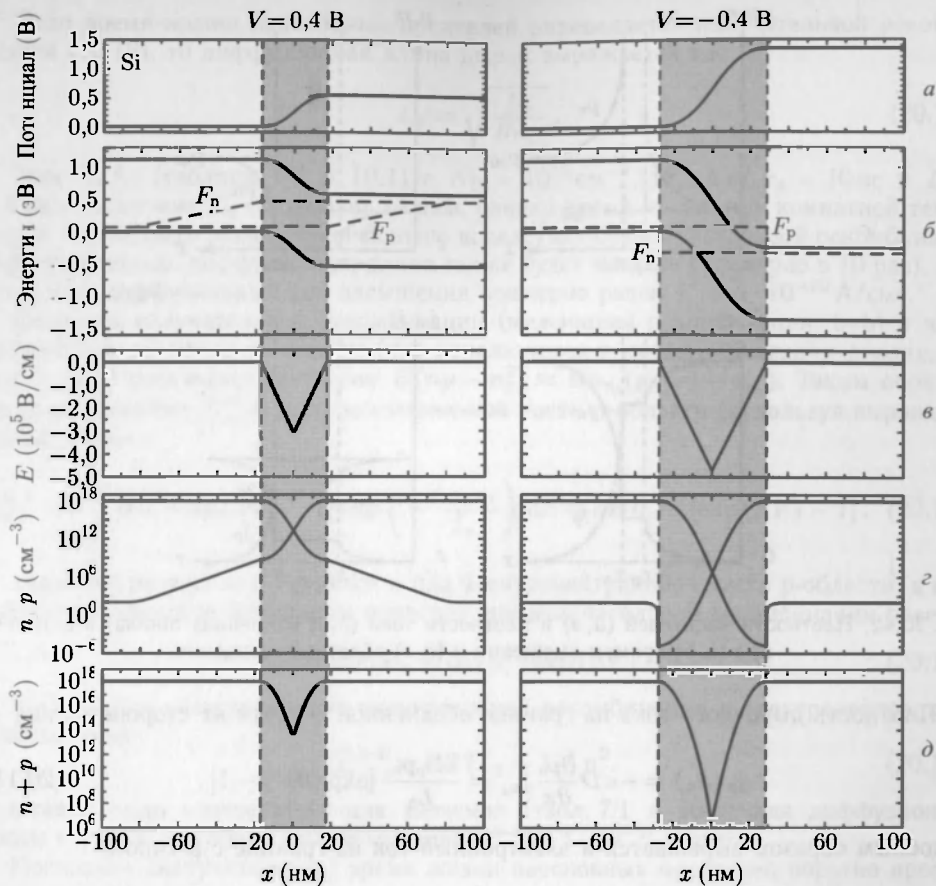


Рис. 20.41. *а* — диффузионный потенциал, *б* — зонная диаграмма, *в* — электрическое поле, *г* — концентрации электронов и дырок и *д* — $n + p$ при прямом смещении $+0,4$ В (слева) и обратном смещении (справа) $-0,4$ В для кремниевого р-п-диода при комнатной температуре с $N_A = N_D = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (то же, что и на рис. 20.37). Штриховые линии в (б) обозначают квазиуровни Ферми F_n и F_p электронов и дырок соответственно. Обедненная область показана серым. Диффузионная длина в материале п- и р-типа взята равной 4 нм. Эта величина намного меньше, чем реальная диффузионная длина (мкм-размеров), и выбрана здесь только для того, чтобы показать концентрацию носителей в обедненной области и нейтральных областях на одном графике

Подобным образом плотность дырок на стороне п-типа при $x = x_n$ определяется выражением

$$p_p = p_{n0} \exp(\beta V). \quad (20.108)$$

Из уравнения непрерывности и граничных условий, при которых достаточно далеко от обедненной области плотность дырок равна p_{n0} , можно получить выражение для плотности дырок на стороне п-типа

$$p_n(x) - p_{n0} = p_{n0} [\exp(\beta V) - 1] \exp\left(-\frac{x - x_n}{L_p}\right), \quad (20.109)$$

где $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ — диффузионная длина для дырок (как неосновных носителей).

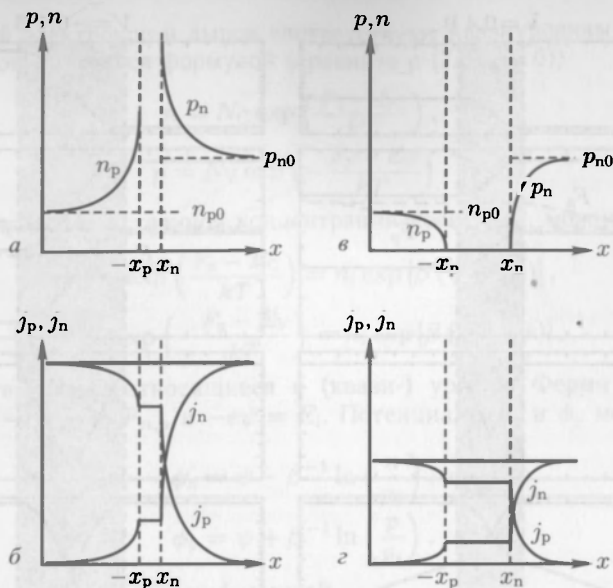


Рис. 20.42. Плотности носителей (а, в) и плотности тока (б, г) (линейная шкала) в р-п-диоде при (а, б) прямом смещении и (в, г) обратном смещении

Плотность дырочного тока на границе обедненной области на стороне п-типа

$$j_p(x_n) = -eD \frac{\partial p_n}{\partial x} \Big|_{x_n} = \frac{eD_p p_{n0}}{L_p} [\exp(\beta V) - 1]. \quad (20.110)$$

Подобным образом выражается и электронный ток на границе с р-типом

$$j_n(-x_p) = \frac{eD_n p_{p0}}{L_n} [\exp(\beta V) - 1]. \quad (20.111)$$

Полный ток, вызванный диффузией, составит

$$j_d = j_p(x_n) + j_n(-x_p) = j_s [\exp(\beta V) - 1] \quad (20.112)$$

с током насыщения j_s^d , определяемым формулой

$$j_s^d = \frac{eD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{eD_n p_{p0}}{L_n}. \quad (20.113)$$

Эти зависимости являются идеальной характеристикой р-п-диода — широко известный результат, полученный Шокли. Для несимметричного (p^+n^-)-диода ток насыщения равен

$$j_s^d \simeq \frac{eD_p p_{n0}}{L_p} \simeq e \left(\frac{D_p}{\tau_p} \right)^{1/2} \frac{n_i^2}{N_D}. \quad (20.114)$$

В этом выражении для тока насыщения отношение D_p/τ_p довольно слабо зависит от температуры, в то время как n_i^2 зависит от температуры пропорционально величине $T^3 \exp(-E_g/kT)$, что и определяет температурную зависимость j_s^d .

Если время жизни неосновных носителей определяется излучательной рекомбинацией (10.19), то диффузионная длина дырок выражается как

$$L_p = \sqrt{\frac{D_p}{B n_{n_0}}} \quad (20.115)$$

Для GaAs (таблицы 8.1 и 10.1) с $N_D = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, находим $\tau_p = 10 \text{ нс}$ и $L_p \approx 3 \text{ мкм}$. Величина L_n составляет 14 мкм, однако время жизни при комнатной температуре может быть значительно меньше вследствие безызлучательной рекомбинации и, следовательно, диффузионная длина также будет меньше (примерно в 10 раз). При $L \sim 1 \text{ мкм}$ диффузионный ток насыщения примерно равен $j_s^{\pm} \sim 4 \cdot 10^{-20} \text{ А/см}^2$.

Скорость излучательной рекомбинации (межзонная рекомбинация, b-b) в электронейтральной части p-области (что используется в светоизлучающих диодах, см. раздел 22.3) составляет примерно $B(np - n_i^2) \approx B n_{n_0}(p_n(x) - p_{n_0})$. Таким образом, ток рекомбинации $j_{n,i}^{b-b}$ в электронейтральной части p-области (используя выражение (20.101)) равен

$$j_{n,i}^{b-b} = e \int_{x_n}^{\infty} B n_i^2 [\exp(\beta V) - 1] \exp\left(-\frac{x - x_n}{L_p}\right) dx = e B L_p n_i^2 [\exp(\beta V) - 1]. \quad (20.116)$$

Похожий результат получается и для электронейтральной части r-области, а полный ток из электронейтральных областей при излучательной рекомбинации равен

$$j_d^{b-b} = e B (L_n + L_p) n_i^2 [\exp(\beta V) - 1]. \quad (20.117)$$

В GaAs ток насыщения при излучательной рекомбинации в электронейтральной области равен

$$j_s^{r,b-b} = e B (L_n + L_p) n_i^2. \quad (20.118)$$

Подставив сюда соответствующие значения (табл. 7.1 и 10.1) для диффузионной длины в 1 мкм, получаем ток насыщения $j_s^{r,b-b} \sim 4 \cdot 10^{-21} \text{ А/см}^2$.

Поскольку (излучательное) время жизни неосновных носителей обратно пропорционально плотности основных носителей, соответствующая диффузионная длина

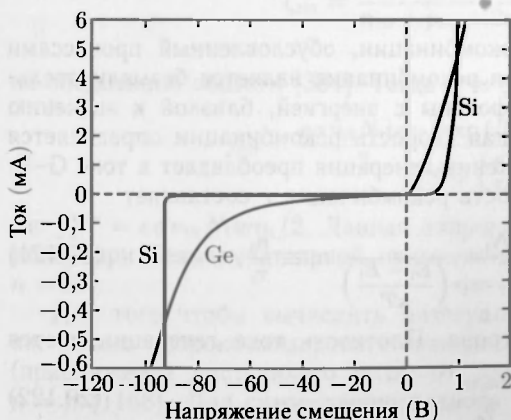


Рис. 20.43. Сравнение характеристик Ge и Si диодов при комнатной температуре. Обратите внимание на различные масштабы в прямом и обратном режимах



Рис. 20.44. Характеристики мощного кремниевого (Si) диода при двух различных температурах, 25 и 100 °C

определяется частью полупроводника с меньшим уровнем легирования и выражается формулой

$$L = \frac{1}{n_i} \sqrt{\frac{D_B N_B}{B}}, \quad (20.119)$$

где D_B — коэффициент диффузии неосновных носителей для упомянутой области с меньшей степенью легирования. Ток при излучательной рекомбинации из электро-нейтральной области можно записать как

$$j_d^{b-b} = e \sqrt{B D_B N_B} n_i [\exp(\beta V) - 1]. \quad (20.120)$$

I – V -характеристики p – n -диодов, изготовленных на основе двух полупроводниковых материалов с различной шириной запрещенной зоны (Ge и Si), показаны на рис. 20.43. Обе характеристики при прямом смещении представляют собой экспоненциальные функции. Поначалу кажется, что кремниевый диод имеет более крутой наклон характеристики, однако разница состоит лишь в меньшем токе насыщения. Ток насыщения становится больше при более высокой температуре (рис. 20.44).

Реальные I – V -характеристики

Идеальные I – V -характеристики не наблюдаются в реальных диодах вследствие многих причин:

- помимо диффузионного тока, присутствует также ток генерации-рекомбинации (G – R);
- уже при достаточно малых напряжениях прямого смещения имеют место условия сильной инжекции, т. е. предположение $p_n \ll n_n$ уже недействительно;
- последовательное сопротивление R_s диода имеет конечную ненулевую величину (в идеальном диоде $R_s = 0$);
- диод имеет конечное параллельное (шунтирующее) сопротивление R_p (в идеале $R_p = \infty$);
- при высоком обратном напряжении смещения в переходе происходит пробой; этот феномен обсуждается в разделе 20.4.5.

Рассмотрим вначале ток генерации–рекомбинации, обусловленный процессами зона–примесь (b – i) (см. раздел 10.9). Такая рекомбинация является безызлучательной или, по крайней мере, не излучает фотоны с энергией, близкой к значению ширины запрещенной зоны. Результирующая скорость рекомбинации определяется выражением (10.54). При обратном напряжении генерация преобладает в токе G – R . При $n < n_i$ и $p < n_i$ результирующая скорость рекомбинации r составляет

$$r \cong \frac{\sigma_n \sigma_p v_{th} N_t}{\sigma_n \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) + \sigma_p \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right)} n_i \equiv \frac{n_i}{\tau_e}, \quad (20.121)$$

где τ_e — эффективное время жизни электрона. Плотность тока генерации дается выражением

$$j_g = \frac{e n_i w}{\tau_e}. \quad (20.122)$$

Поскольку ширина обедненной области меняется с приложенным напряжением смещения V , ожидается следующая зависимость этого тока от напряжения

$$j_g \propto \sqrt{V_{bi} - |V|}. \quad (20.123)$$

Ток насыщения определяется суммой диффузионной и генерационной составляющих

$$j_s = e \sqrt{\frac{\omega_p}{\tau_p}} \frac{n_i^2}{N_D} + \frac{e n_i w}{\tau_e}. \quad (20.124)$$

В полупроводниках с большим значением n_i (узкая запрещенная зона, например, Ge) будет преобладать диффузионный ток; в кремнии (более широкая запрещенная зона) может доминировать ток генерации.

Максимальное значение скорости рекомбинации имеет место при $E_t \approx E_i$ (10.58). В этом случае в выражении (10.54) $n_t = p_t = n_i$. В предположении, что $\sigma = \sigma_n = \sigma_p$, скорость рекомбинации есть

$$r_{b-1} = \sigma v_{th} N_t \frac{np - n_i^2}{n + p + 2n_i}. \quad (20.125)$$

Используя (20.103), можно записать

$$r_{b-1} = \sigma v_{th} N_t \frac{np - n_i^2}{n + p + 2n_i} [\exp(\beta V) - 1]. \quad (20.126)$$

Величина $\zeta = \frac{np - n_i^2}{n + p + 2n_i}$ максимальна при $n = p$, значения которых определяются выражением (из (20.106))

$$n_{mr} = p_{mr} = n_i \exp(\beta V/2). \quad (20.127)$$

Поскольку функция $\zeta(x)$ аналитически не интегрируется

$$\chi = \int_{-x_p}^{x_n} \zeta dx, \quad (20.128)$$

обычно в качестве аппроксимации интегрируют максимальную величину

$$\zeta_{mr} = \frac{n_i}{n_{mr} + p_{mr} + 2n_i} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{eV}{2kt}\right)} \quad (20.129)$$

по обедненной области [384]. Тогда $\chi \approx \zeta_{mr} w$, ток рекомбинации

$$j_{mr} = \frac{e \sigma v_{th} N_t w n_i}{2} \frac{\exp(\beta \phi) - 1}{\exp\left(\frac{eV}{2kt}\right) + 1} \cong j_s^{mr} \exp\left(\frac{eV}{2kt}\right), \quad (20.130)$$

где $j_s^{mr} = e \sigma v_{th} N_t w n_i / 2$. Данная аппроксимация справедлива для $eV/kT \gg 1$. Поэтому при безызлучательной примесно-зонной рекомбинации фактор идеальности $n = 2$.

Для того чтобы вычислить интеграл от χ по обедненной области более точно, можно аппроксимизировать зависимость потенциала $\phi(x)$ линейной функцией (приближение постоянного поля) от значения локального поля \mathcal{E}_{mr} в точке, где $n = p$ [1168]. Для симметричного диода с $n_{p_0} = p_{p_0}$ эта точка находится в $x = 0$, а для несимметричного перехода — в его низколегированной части. Для случая, когда $p_{p_0} \leq n_{p_0}$, \mathcal{E}_{mr} определяется выражением

$$\mathcal{E}_{mr} = -\left(\frac{V_{bi}}{w} - V\right) \sqrt{1 + \frac{1}{\beta(V_{bi} - V)} \ln \frac{p_{p_0}}{n_{p_0}}} \sqrt{1 + \frac{p_{p_0}}{n_{p_0}} \frac{\sqrt{2}}{w}}. \quad (20.131)$$

Для симметричного диода справедливо (20.132а), а для несимметричного диода справедлива аппроксимация (20.132б)

$$\mathcal{E}_{\text{mr}} = -\frac{2}{w} (V_{\text{bi}} - V) \propto \sqrt{V_{\text{bi}} - V}, \quad (20.132a)$$

$$\mathcal{E}_{\text{mr}} = -\frac{\sqrt{2}}{w} (V_{\text{bi}} - V) \propto \sqrt{V_{\text{bi}} - V}. \quad (20.132b)$$

Заметим, что при $V = 0$ предыдущее выражение (20.90) получено из (20.132а). При использовании сформулированной выше линейной аппроксимации получается следующая простая формула для ζ :

$$\zeta(x) = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \exp(\beta V/2) \coth(\beta \mathcal{E}_{\text{mr}} x)}, \quad (20.133)$$

где $\beta = e/kT$. Поскольку ζ уменьшается достаточно быстро, границы интегрирования по обедненной области могут быть расширены до $\pm\infty$, что дает

$$\chi = \frac{2}{\beta \mathcal{E}_{\text{mr}}} \frac{1}{\sqrt{\exp(\beta V) - 1}} \arctg \left[\sqrt{\frac{\exp(\beta V/2) - 1}{\exp(\beta V/2) + 1}} \right]. \quad (20.134)$$

Заметим, что при $V = 0$ интеграл дает величину $\chi = (\beta \mathcal{E}_{\text{mr}})^{-1}$. Рекомбинационный ток теперь определяется выражением [1168]

$$j_{\text{r,b-i}} = \frac{2\sigma v_{\text{th}} N_{\text{i}} n_{\text{i}} kT}{\mathcal{E}_{\text{mr}}} \arctg \left[\sqrt{\frac{\exp(\beta V/2) - 1}{\exp(\beta V/2) + 1}} \right] \sqrt{\exp(\beta V) - 1}. \quad (20.135)$$

При большом напряжении множитель, соответствующий функции \arctg , становится равным $\pi/4$. При $eV/kT \gg 1$ выражение для тока безызлучательной рекомбинации может быть упрощено до

$$j_{\text{r,b-i}} = j_{\text{s}}^{\text{r,b-i}} \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right), \quad (20.136)$$

где $j_{\text{s}}^{\text{r,b-i}} = e\sigma v_{\text{th}} N_{\text{i}} n_{\text{i}} kT \pi / (2\mathcal{E}_{\text{mr}})$. Зависящий от напряжения фактор идеальности n (наклон в полулогарифмической шкале $n = \beta j_{\text{r}}(V) / j'_{\text{r}}(V)$) близок, но не равен в точности значению 2, как показано на рис. 20.45 для различных значений V_{bi} . Встроенный потенциал влияет на наклон (в полулогарифмической шкале) с коэффициентом $1/\mathcal{E}_{\text{mr}}$ (20.135).

В случае излучательной межзонной (b-b)-рекомбинации ее скорость дается выражением (10.14). Принимая во внимание (20.106) и интегрируя по обедненной области, получим для рекомбинационного тока в обедненной области формулу

$$j_{\text{r,b-b}} = eBwn_{\text{i}}^2 [\exp(\beta V) - 1] \quad (20.137)$$

с фактором идеальности $n = 1$. Если сопоставить выражения (20.117) и (20.137), можно установить границу преобладания тока излучательной рекомбинации через отношение величин w и $L_{\text{n}} + L_{\text{p}}$. Поскольку при прямом смещении ширина обедненной области стремится к нулю (в условиях плоских зон), в токе излучательной рекомбинации доминирует рекомбинация в нейтральной области (или областях).

При высоком токе инжекции (в режиме прямого смещения) в асимметричных переходах плотность инжектированных неосновных носителей становится сравнимой с плотностью основных носителей. В этом случае необходимо рассматривать одновременно и диффузию, и дрейф. При большой плотности тока падение напряжения на переходе мало по сравнению с омическим падением напряжения на пути протекания тока. Результаты моделирования (рис. 20.46) показывают, что эффекты сильной инжекции происходят в p-легированной части перехода, где ($N_{\text{D}} < N_{\text{A}}$).

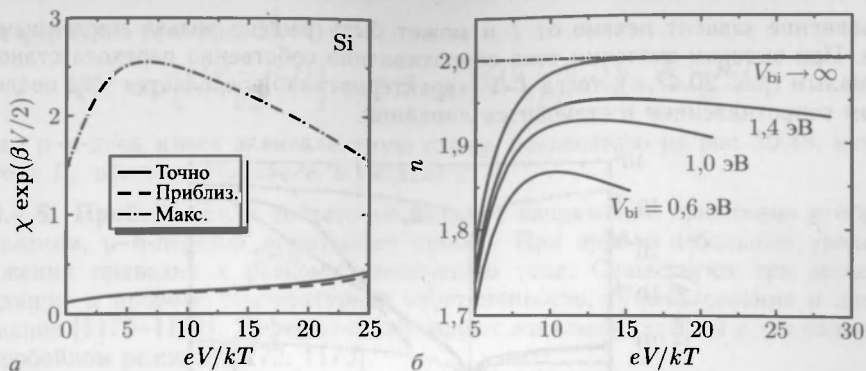


Рис. 20.45. *a* — интеграл χ (20.128), умноженный на $\exp(BV/2)$ для того, чтобы выделить различия на линейной шкале. Сплошная кривая: точное численное решение, полученное путем моделирования, штрихпунктирная линия: стандартное приближение с постоянным максимальным темпом, штриховая линия: приближение постоянного поля. Расчеты сделаны для комнатной температуры и $n_i = 10^{11} \text{ см}^{-3}$ (Si), $n_{p0} = 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и $p_{p0} = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. *б* — логарифмический наклон зависимости тока примесно-зонной рекомбинации в режиме прямого смещения при различных значениях встроенного потенциала $V_{bi} = 0,6, 1,0$ и $1,4$ эВ, а также в пределе $V_{bi} \rightarrow \infty$. Переработано из [1168]

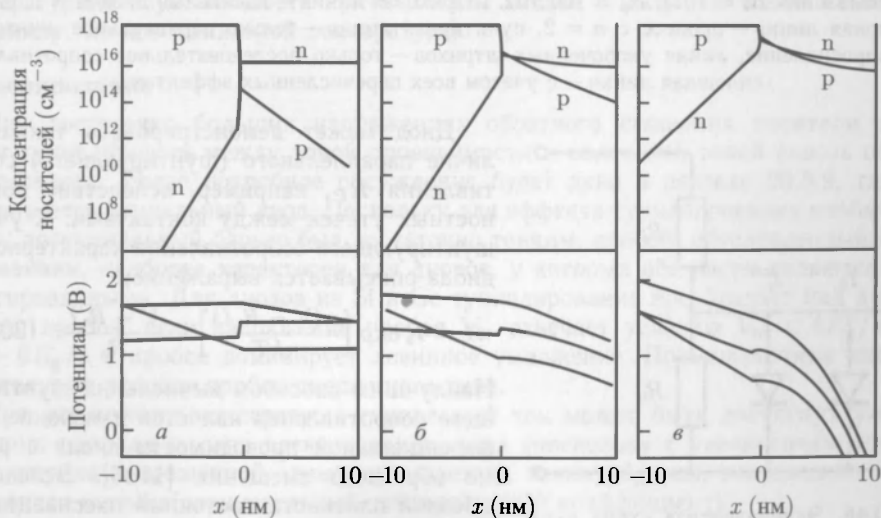


Рис. 20.46. Теоретическое моделирование концентрации носителей заряда, собственного уровня (потенциала) Ферми ψ и квазиуровней Ферми (с произвольным смещением) для $\text{Si } p^+p$ -диодов при различных плотностях тока: *a* — $10 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, *б* — $10^3 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и *в* — $10^4 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. $N_A = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\tau_n = 0,3 \text{ нс}$, $\tau_p = 0,84 \text{ нс}$. Заимствовано из [1169]

Последовательное сопротивление R_s (обычно несколько Ом) также влияет на характеристику и при слабой инжекции. Падение напряжения на переходе уменьшается на величину $R_s I$. Таким образом, I - V -характеристика (принимая во внимание эффект последовательного сопротивления) описывается формулой

$$I = I_s \exp \left[\frac{e(V - R_s I)}{nkT} \right]. \quad (20.138)$$

Это уравнение зависит неявно от I и может быть решено только численными методами. При высоком значении тока сопротивление собственно перехода становится очень малым (рис. 20.47, a), тогда I - V -характеристика определяется уже последовательным сопротивлением и становится линейной.

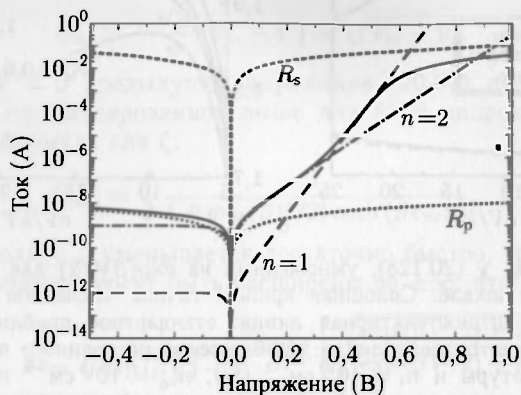


Рис. 20.47. Теоретическая I - V -характеристика диода при комнатной температуре с токами насыщения для $n = 1$ и $n = 2$, равными $I_s^{n=1} = 10^{-12}$ А и $I_s^{n=2} = 10^{-9}$ А соответственно и сопротивления $R_s = 10 \Omega$, $R_p = 100 \text{ M}\Omega$. Штриховая линия — идеальный диод $n = 1$, штрихпунктирная линия — процесс с $n = 2$, пунктирная линия — только параллельное шунтирующее сопротивление, линия укороченных штрихов — только последовательное сопротивление, сплошная линия — с учетом всех перечисленных эффектов

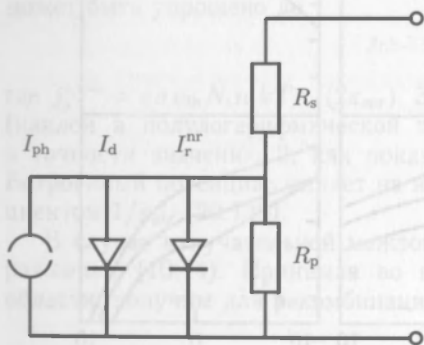


Рис. 20.48. Эквивалентная схема р-п-диода. Последовательное (R_s) и параллельное (R_p) сопротивления, а также диодные токи: I_d (обусловленный диффузией, $n \approx 1$), I_r^{nr} (ток безызлучательной рекомбинации через примесные центры в ОПЗ, $n \approx 2$) и идеальный источник тока фотогенерации (обсуждается в разделе 21.3)

Диод может демонстрировать также наличие параллельного (шунтирующего) сопротивления R_p , например, вследствие поверхностных утечек между контактами. С учетом шунтирующего сопротивления характеристика диода описывается выражением

$$I = I_s \exp \left[\frac{e(V - R_s I)}{nkT} \right] + \frac{V - R_s I}{R_p}. \quad (20.139)$$

Наилучшим способом вычисления шунтирующего сопротивления является измерение дифференциальной проводимости диода в режиме обратного смещения [1143]. Вследствие высокой плотности состояний пассивация поверхности диодов типа GaAs может быть затруднена. Напротив, Si может быть хорошо пассивирован, что обеспечивает достаточно низкие токи утечки и высокую стабильность Si-диодов.

Во многих случаях четкого разделения между режимами $n = 1$ и $n = 2$ сделать практически невозможно. В таких случаях проводится аппроксимация I - V -характеристики

с использованием формулы (20.139) путем выбора промежуточного значения фактора идеальности $1 \leq n \leq 2$. Если есть возможность разделить ток в диоде на процессы диффузии ($n = 1$) и генерации-рекомбинации ($n = 2$), характеристика при $V \gg kT/e$

дается формулой (см. рис. 20.47)

$$I = I_s^{n=1} \exp \left[\frac{e(V - R_s I)}{kT} \right] + I_s^{n=2} \exp \left[\frac{e(V - R_s I)}{2kT} \right] + \frac{V - R_s I}{R_p}. \quad (20.140)$$

В итоге р-п-диод имеет эквивалентную схему, показанную на рис. 20.48; источник фототока I_{ph} обсуждается далее, в разделе 21.3.

20.4.5. Пробой. Если достаточно высокое напряжение приложено в обратном направлении, р-п-переход испытывает пробой. При пробое небольшое увеличение напряжения приводит к резкому увеличению тока. Существуют три механизма, приводящие к пробое: температурная неустойчивость, туннелирование и лавинное умножение [1170–1172]. Дефекты стимулируют локальный пробой в так называемом предпробойном режиме [1172, 1173].

Температурная неустойчивость (тепловой пробой)

Ток обратного смещения при достаточно высоком приложенном напряжении приводит к рассеиванию мощности и нагреву перехода. Это увеличение температуры в свою очередь ведет к дальнейшему увеличению тока насыщения (20.114). Если теплоотвод (например, место монтажа чипа) не обеспечивает достаточный отвод тепла от прибора, ток начинает увеличиваться неограниченно. Если этот ток не ограничить дополнительным сопротивлением, он может разрушить диод. В частности, температурная неустойчивость критична для диодов с большим током насыщения (например, Ge при комнатной температуре).

Туннелирование

При достаточно больших напряжениях обратного смещения носители заряда могут туннелировать между зоной проводимости и валентной зоной сквозь область р-п-перехода. Более подробное обсуждение будет дано в разделе 20.5.9, где рассматривается туннельный диод. Поскольку для эффекта туннелирования необходимо, чтобы потенциальный барьер был достаточно тонким, пробой, обусловленный туннелированием, наиболее характерен для диодов, у которых обе части являются высоколегированными. Для диодов из Si и Ge туннелирование преобладает над другими типами пробоя, если напряжение пробоя V_{br} отвечает условию $V_{br} < 4E_g/e$. При $V_{br} > 6E_g/e$ в пробое доминирует лавинное умножение. Промежуточные значения V_{br} отвечают режиму пробоя смешанного типа.

При увеличении температуры туннельный ток может быть достигнут уже при меньших напряженностях электрического поля (поскольку с увеличением температуры ширина запрещенной зоны уменьшается), таким образом, напряжение пробоя становится меньше (отрицательный температурный коэффициент).

Лавинное умножение

Лавинное умножение, возникающее вследствие ударной ионизации, является наиболее важным механизмом пробоя в р-п-диодах. Оно ограничивает максимальное обратное напряжение для большинства диодов, а также коллекторное напряжение в биполярных транзисторах или стоковое напряжение в полевых транзисторах. Лавинное умножение может быть использовано для генерации микроволнового излучения или подсчета единичных фотонов (см. раздел 21.3.6).

Ударная ионизация уже обсуждалась в разделе 8.5.4. Самыми важными параметрами здесь являются коэффициенты электронной и дырочной ионизаций: α_n и α_p . Для рассмотрения пробоя в диоде предположим, что в точке $x = 0$ дырочный ток I_{p0} попадает в обедненную область. Этот ток усиливается полем и ударной ионизацией

в обедненной области. В конце обедненной области ($x = w$) он равен $M_p I_{p_0}$, т.е. $M_p = I_{p_0}(w) / I_{p_0}(0)$. Похожим образом электронный ток увеличивается на своем пути от точки w до $x = 0$. Последовательное изменение дырочного тока вследствие генерации электронно-дырочных пар в элементарном линейном интервале dx равно

$$dI_p = (I_p \alpha_p + I_n \alpha_n) dx. \quad (20.141)$$

Полный ток в обедненной области равен $I = I_p + I_n$ и является постоянным в состоянии стационарного равновесия. Следовательно,

$$\frac{dI_p}{dx} - (\alpha_p - \alpha_n) I_p = \alpha_n I. \quad (20.142)$$

Решением этого уравнения будет

$$I_p(x) = I \frac{\frac{1}{M_p} + \int_0^w \alpha_n \exp \left[- \int_0^x (\alpha_p - \alpha_n) dx' \right] dx}{\exp \left[- \int_0^x (\alpha_p - \alpha_n) dx' \right]}. \quad (20.143)$$

Для $x = w$ находим коэффициент умножения

$$1 - \frac{1}{M_p} = \int_0^w \alpha_n \exp \left[- \int_0^x (\alpha_p - \alpha_n) dx' \right] dx. \quad (20.144)$$

Лавинный пробой достигается при $M_p \rightarrow \infty$, т.е. когда

$$\int_0^w \alpha_n \exp \left[- \int_0^x (\alpha_p - \alpha_n) dx' \right] dx = 1. \quad (20.145)$$

Соответствующее и эквивалентное уравнение получается, если рассмотрение проводить для электронного тока. Если $\alpha_n = \alpha_p = \alpha$, то (20.145) упрощается и приводится к существенно более простой формуле

$$\int_0^w \alpha dx = 1. \quad (20.146)$$

Это означает, что когда на перенос одного носителя через обедненную область в среднем приходится создание еще одного носителя, процесс начинает расходиться. Напряжение пробоя для различных полупроводниковых материалов показано на рис. 20.49, а как функция степени легирования примесями. Ширина обедненной области w при пробое и максимальное электрическое поле ϵ_m показаны на рис. 20.49, б. В работе [1174] предложено своеобразное выражение для зависимости усредненного коэффициента ударной ионизации от электрического поля

$$\alpha = A \epsilon^7, \quad (20.147)$$

где постоянная A для Si равна $1,8 \cdot 10^{-35} \text{ (см/В)}^7 \text{ см}^{-1}$. С использованием условия пробоя (20.146), (20.8) и (20.147) для толщины обедненного слоя при пробое w_B (в см, N_D в см^{-3}) получается

$$w_B = 2,67 \cdot 10^{10} N_D^{-7/8}, \quad (20.148)$$

а для напряжения пробоя (с использованием 20.14) (w_B в см, N_D в см^{-3}) [1176]

$$V_B = 6,40 \cdot 10^{13} N_D^{-3/4}. \quad (20.149)$$

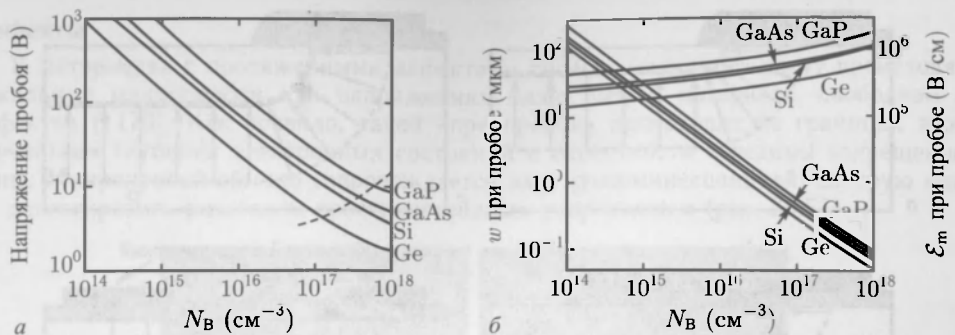


Рис. 20.49. *a* — напряжение лавинного пробоя резкого асимметричного p - n -перехода в Ge, Si (100)-GaAs и GaP при температуре $T = 300$ К. Штриховая линия указывает характерные концентрации, когда лавинный пробой сменяется на туннельный. *б* — толщина обедненного слоя w при напряжении лавинного пробоя и максимальное электрическое поле E_m для тех же переходов. Заимствовано из [1175]

В GaAs коэффициенты ударной ионизации и, следовательно, напряжение пробоя зависят от направления в кристалле. При уровне легирования порядка $N_B = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ пробойное напряжение одинаково для ориентаций кристалла (001) и (111); при меньшей степени легирования пробойное напряжение (001)-ориентированного GaAs меньше напряжения пробоя в GaAs с ориентацией (111) [1177].

При более высоких температурах носители заряда быстрее рассеивают свою избыточную энергию на решетке.¹⁾ В результате у носителей остается меньше энергии и для обеспечения ударной ионизации требуется большее электрическое поле. Следовательно, напряжение пробоя увеличивается с температурой (рис. 20.50). Такое поведение противоположно поведению туннельных диодов, следовательно таким способом эти два процесса можно отделить один от другого.

В планарных структурах (рис. 20.51, *a*), сильные электрические поля присутствуют на участках с сильным геометрическим искривлением переходов. Пробой начинается преимущественно на этих участках, причем при значительно меньших напряжениях, чем это ожидается для идеально планарной (бесконечной) структуры [1179, 1178]. Для полупроводниковых приборов, в которых требуются высокие пробойные напряжения, применяются специальные методы конструирования. Они включают в себя создание глубоких переходов (рис. 20.51, *б*) с менее искривленной

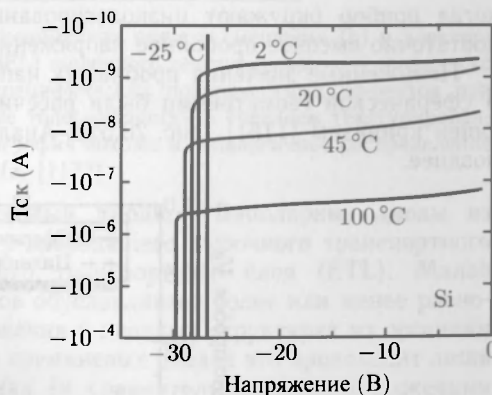


Рис. 20.50. Обратный участок I - V характеристик n^+p Si-диода с $N_B = 2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и структуры, включающей «охранное кольцо» (см. рис. 20.51, *з*) при различных температурах. Температурный коэффициент $\partial V_{br}/\partial T$ равен $0,024 \text{ В/К}$. Заимствовано из [588]

¹⁾ Поскольку интенсивность рассеивания становится выше с увеличением температуры уменьшается подвижность, см. раздел 8.3.9, а также уменьшается скорость насыщения дрейфа, см. раздел 8.5.1.

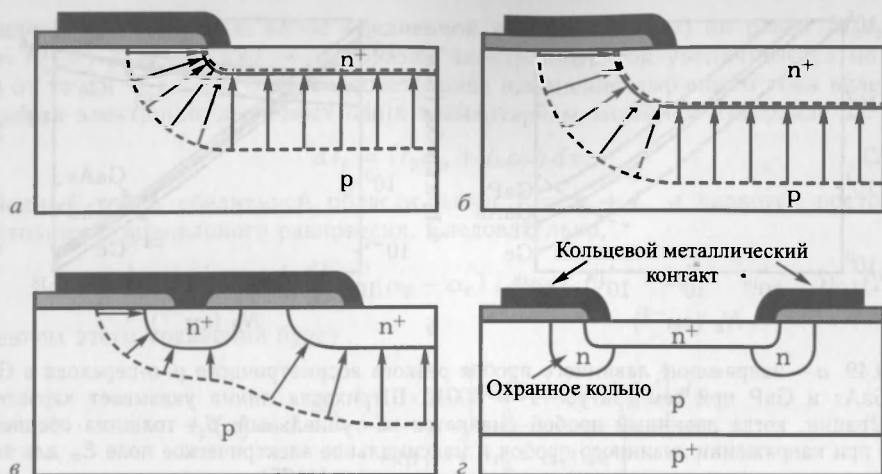


Рис. 20.51. *а* — повышенные электрические поля на сильно искривленных границах мелких переходов и практические способы подавления этого нежелательного «геометрического» эффекта; *б* — способы создания глубокого перехода и *в* — структуры типа «полевого кольца»; *г* — структуры типа «охранное кольцо» — окружение *p*-*n*-перехода кольцевой низколегированной *n*-областью. Серым показан диэлектрический материал, стрелки показывают силовые линии поля, а штриховыми линиями показаны границы обедненных областей

геометрией, структур типа «полевого кольца» (рис. 20.51, *в*), в которых дополнительная обедненная область используется для сглаживания градиента силовых линий поля. Часто используются для этого и «охранные кольца» (рис. 20.51, *г*), когда прибор окружают низколегированной областью (имеющей, соответственно, достаточно высокое пробойное напряжение).

Пониженные значения пробивных напряжений для переходов с цилиндрической и сферической геометриями были рассчитаны численно как функции соответствующей кривизны [1181] (рис. 20.52). Аналитические формулы для этого будут даны позднее.

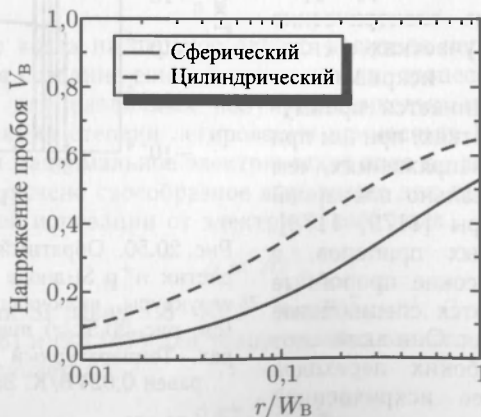


Рис. 20.52. Напряжение пробоя цилиндрических и сферических *p*-*n*-переходов, отнесенное к напряжению лавинного пробоя плоского *p*-*n*-перехода V_B как функция радиуса кривизны (отнесенной к ширине обедненного слоя при пробое плоского перехода W_B) [1176]

Дефекты

В материалах с протяженными дефектами типа поликремния могут происходить локальные микропробой при напряжениях ниже, чем в материале, свободном от дефектов [1173]. Как правило, такой «предпробой» происходит на границах зерен с участием глубоких электронных состояний в окрестности середины запрещенной зоны. Микропробой обычно сопровождается электролюминесценцией, которую можно детектировать с высоким пространственным разрешением (рис. 20.53).

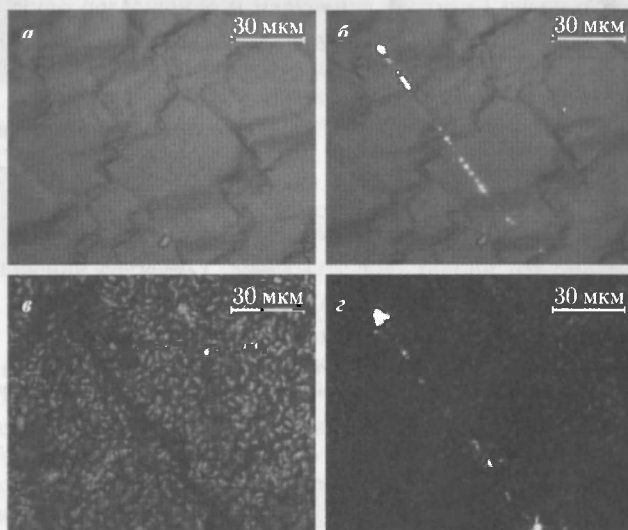


Рис. 20.53. Микрофотографии: электролюминесценции при прямом смещении (а) и электролюминесценции при обратном смещении (μ -Re BEL) щелочного текстурированного солнечного элемента (б) (см. рис. 21.57) в области без специфических поверхностных эффектов при $V = -17$ В; в — объемные дефекты, разрешенные топографически в соседнем текстурированном солнечном элементе. Соответствующая топография похожа на аналогичное распределение EL-центров (г) [1173]

20.4.6. Органические полупроводниковые диоды. Биполярные диоды из органических полупроводников состоят из р-проводящего дырочного транспортного слоя (HTL) и п-проводящего электронного транспортного слоя (ETL). Малая проводимость органических полупроводников обуславливает более или менее равномерное распределение приложенного напряжения в диодных структурах из органики [1182–1184] (рис. 20.54, в), в то время как в кремниевых диодах это происходит лишь при достаточно больших прямых смещениях (и сравнительно высокой инжекции ср. с рис. 20.46). О первом органическом гомодиоде на основе цинк-фталоцианина (ZnPc), легированного $[\text{Ru}(\text{терпи})_2]^0$ (п-тип) и $F_4\text{-TCNQ}$ (р-тип, ср. рис. 16.7, б), было заявлено только в 2005 году [1185]. В этом сообщении обсуждаются и соответствующие отклонения характеристик от идеальных, предсказываемых теорией Шокли.

Контакт, инжектирующий дырки, часто изготавливается из ИТО, а контакт, инжектирующий электроны, из металлов с малой работой выхода, таких как Al, Mg или Ca. Специально сконструированные слои для эффективной инжекции заряда (HIL, дырочно-инжекционный слой [1186] и EIL, электронно-инжектирующий слой [1187]) могут вводиться между металлическими контактами и транспортными слоями (рис. 20.55, в). При этом возникают разрывы зон, которые, блокируя электроны и дырки, усиливают рекомбинацию и препятствуют диффузии экситонов в контакты.

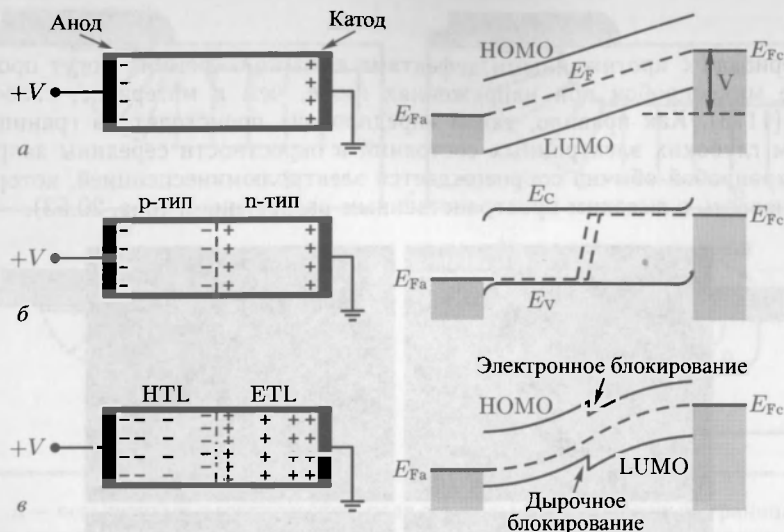


Рис. 20.54. Схематическая геометрия образцов и распределения зарядов (слева) и энергетические диаграммы (справа) для идеального изолятора (а); типичного неорганического полупроводникового р-п-перехода (б); двухслойного органического диода при прямом смещении (в) [1184]

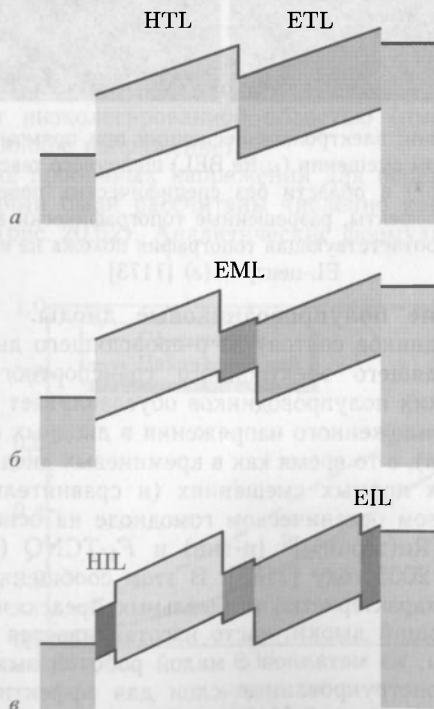


Рис. 20.55. Схематическая энергетическая диаграмма для двухслойного органического диода (HTL, ETL) (а) с дополнительным эмиссионным слоем (EML) (б) и с удаленными дырочным и электронным инжекционными слоями (HIL, EIL) (в)

Органические светоизлучающие диоды имеют дополнительный светоизлучающий слой (EML), усиливающий излучательную рекомбинацию (раздел 16.5), вводимый между HTL и ETL (рис. 20.55, б).

20.5. Применения диодов и особые устройства на их основе

В этом разделе рассматриваются различные применения диодов в электронике. Представлены наиболее важные специальные типы диодов. Оптоэлектронные приложения (включающие поглощение и излучение фотонов) рассматриваются в следующей главе (раздел 21).

20.5.1. Выпрямление. Выпрямляющий диод должен обладать высоким сопротивлением при одной полярности напряжения смещения и низким при другой. На рис. 20.56, а показано так называемое однополупериодное выпрямление тока, когда только положительная полуволна может проходить на сопротивление нагрузки R_L (рис. 20.56, б). На рис. 20.56, в показана характеристика Si-диода. Очевидно, что падение напряжения на диоде зависит от тока согласно его I - V -характеристике $I = I_s[\exp(eU_d/nkT) - 1]$, оставшаяся часть полного напряжения U падает на нагрузочном сопротивлении $U_L = R_L I$. Следовательно, общий ток описывается формулой

$$I = \frac{U - U_d}{R_L}. \quad (20.150)$$

При разумных значениях прямого тока падение напряжения на диоде U_d находится в пределах 0,7 и 1,0 В. Следовательно, характеристика (рис. 20.56, в) практически линейна в интервале 1–220 В. Обычно напряжение U_L дополнительно подвергается низкочастотной фильтрации с помощью конденсатора, включенного параллельно нагрузочному сопротивлению. Эффективное напряжение на нагрузке будет равно пиковому напряжению, деленному на 2.

Недостатком однополупериодного выпрямителя является то, что только положительные полуволны входного напряжения дают свой вклад в выходной сигнал постоянного тока. Схема, показанная на рис. 20.56, д (выпрямительный мост), позволяет обоим полуволнам проходить на выход и преобразовываться в выходной постоянный ток. Эффективное напряжение на выходе в этом случае равно пиковому значению напряжения, деленному на $\sqrt{2}$.

Статическое (R_i) и динамическое (r_i) сопротивления выпрямителя в прямом направлении (при $\beta V_f > 3$) равны соответственно

$$R_i = \frac{V_f}{I_f} \cong \frac{V_f}{I_s} \exp\left(-\frac{eV_f}{nkT}\right), \quad (20.151a)$$

$$r_i = \frac{V_f}{I_f} = \frac{nkT}{eI_s} \exp\left(-\frac{eV_f}{nkT}\right) \cong \frac{nkT}{eI_f}. \quad (20.151b)$$

При обратном напряжении смещения имеем (при $\beta|V_r| > 3$)

$$R_r = \frac{V_r}{I_r} \cong \frac{V_r}{I_s}, \quad (20.152a)$$

$$r_r = \frac{V_r}{I_r} = \frac{nkT}{eI_s} \exp\left(\frac{e|V_r|}{nkT}\right). \quad (20.152b)$$

Таким образом, коэффициенты выпрямления для постоянного и переменного токов даются соответственно выражениями

$$\frac{R_r}{R_i} = \exp\left(\frac{eV_f}{nkT}\right), \quad (20.153a)$$

$$\frac{r_r}{r_i} = \frac{I_i}{I_s \exp(e|V_r|/nkT)}. \quad (20.153b)$$

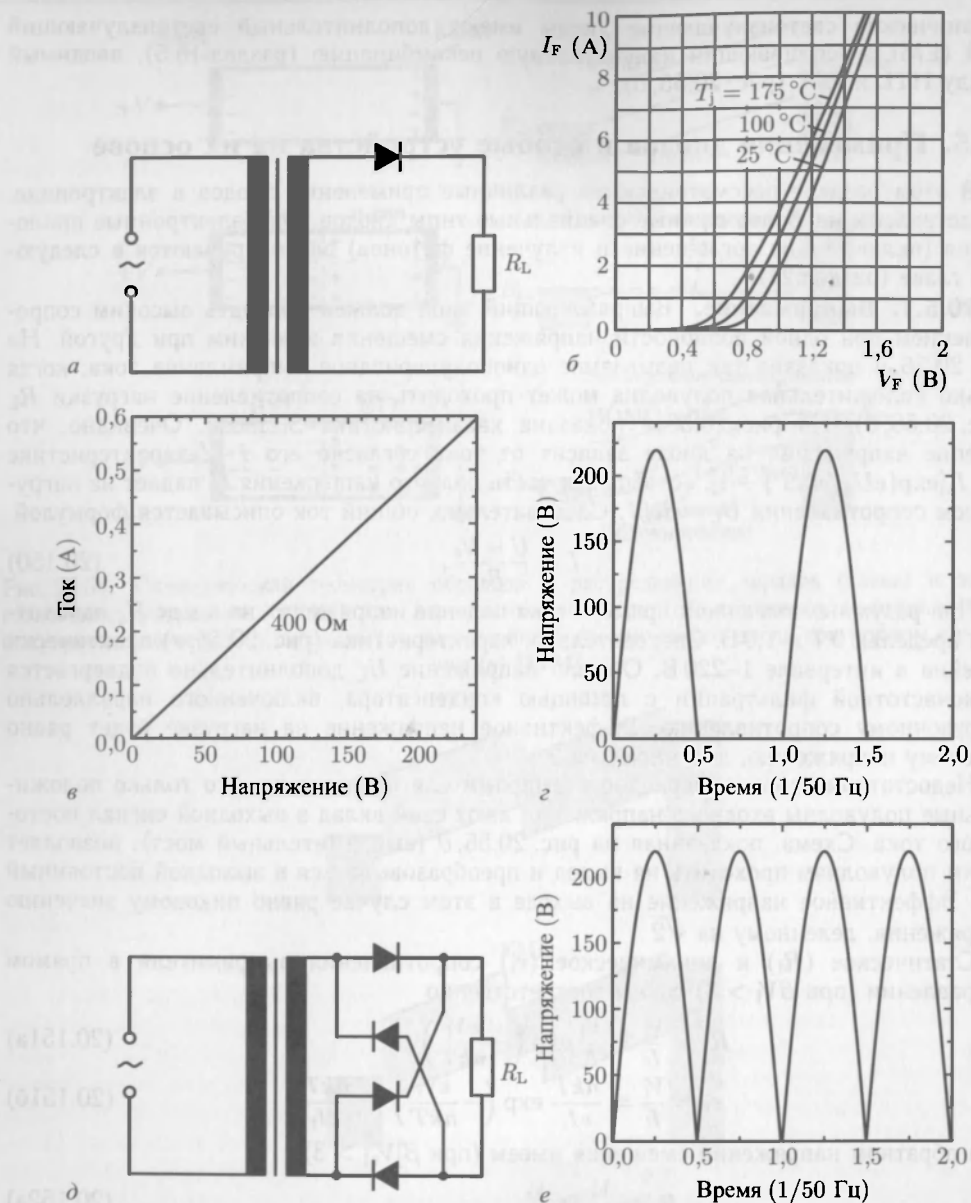


Рис. 20.56. а — однополупериодный выпрямитель переменного тока. б — характеристики Si-диода (BYD127, Philips). в — нагрузочная характеристика выпрямителя ($R_L = 400\ \text{Ом}$). г — выходное напряжение однополупериодного выпрямителя. На (д) показана схема выпрямительного моста, работающего на обеих полуволах входного напряжения, и е — напряжение на выходе этой схемы

Выпрямители, как правило, имеют низкую скорость переключения. Значительная временная задержка происходит из-за неизбежной рекомбинации носителей заряда, когда диод переключается из режима низкого сопротивления (прямое включение)

в режим высокого сопротивления (обратное включение). Обычно это не вызывает проблем при использовании выпрямителей в бытовых сетях переменного тока (50–60 Гц). Однако для высокочастотных приложений необходимо снижать время жизни неосновных носителей, например, легированием кремниевой подложки золотом (см. раздел 10.9).

20.5.2. Смесители для преобразования сигналов. Нелинейная характеристика диода позволяет производить смешивание (преобразование) частот, например генерировать вторую (или более высокую) гармонику, производить умножение частот или демодуляцию радиочастотных (РЧ) сигналов. Одиночный балансный смеситель показан на рисунках 20.57, а, б. РЧ-сигнал состоит из несущей частоты f_0 , модулированной сигналом $f_F(t)$ промежуточной частоты (ПЧ). Этот сигнал смешивается с сигналом опорного генератора (гетеродина) (ОГ), который имеет постоянную частоту f_{LO} , находящуюся вне РЧ-диапазона модуляции $f_0 \pm f_F$. РЧ-сигнал может быть детектирован схемой, показанной на рис. 20.57, а, если его подвергнуть фильтрации низкочастотным фильтром во избежание потерь мощности в усилителе ПЧ. Влияние температурной зависимости диодных характеристик на эффективность смешения обычно меньше, чем 0,5 дБ при изменении температуры на 100 К.

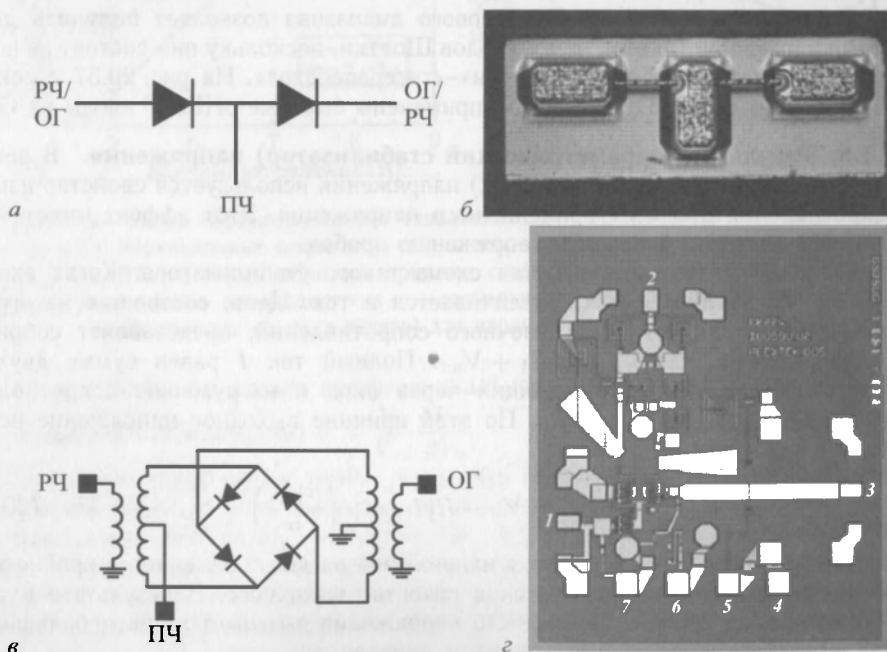


Рис. 20.57. а — схема одиночного балансного смесителя со входом (РЧ: радиочастота, ОГ: опорный генератор, гетеродин) и выходом (ПЧ: промежуточная частота). б — фотография ($300 \times 125 \text{ мкм}^2$) высокочастотного одиночного балансного смесителя с двумя GaAs-диодами Шоттки, подключенными друг к другу противоположными полюсами. Характеристики устройства: сопротивление $R_s = 5 \text{ Ом}$, при $I = 1 \text{ мкА}$ прямое и обратное напряжения смещения равны 0,7 В и 6 В соответственно; емкость каждого из диодов составляет порядка 8 фмФ. Печатается с разрешения [1188]. в — схема двойного балансного смесителя. г — фотография ($1,65 \text{ мм}^2$) ММІС-смесителя (ячейки Гильберта) на 40–45 ГГц, в котором применены рНЕМТ на GaAs. Печатается с разрешения [1189]

Проблемами однодиодных смесителей являются: (паразитное) излучение мощности гетеродина на РЧ-входе ¹⁾, потери в чувствительности из-за поглощения входной мощности в схеме гетеродина, потеря входной мощности в усилителе промежуточной частоты, а также генерация ложных выходных частот в результате смешивания гармоник сигналов. Некоторые из этих проблем могут быть устранены различными схемными решениями, но эти схемы часто становятся источниками новых проблем. Вследствие этого для устранения указанных недостатков в большинстве смесителей используют многодиодные схемы. На рис. 20.50, *в* показана схема двойного балансного смесителя. Здесь подавляются четные гармоники как ОГ, так и сигнальной частоты. Этот смеситель требует установки низкочастотного фильтра для изоляции схемы ПЧ. Все три контакта изолированы друг от друга благодаря симметрии схемы. Такого рода смесители обычно имеют более широкий рабочий диапазон частот, чем остальные. Ширина диапазона частот в них достигает отношения 1000:1. Существуют также микроволновые эквиваленты таких схем (работающие при частоте $f \gg 100$ ГГц). Их относительные рабочие частотные диапазоны достигают отношения 40:1 в ММС (интегральных схем миллиметрового диапазона).

Распространенным недостатком ММС-диодов является то, что их формируют из барьеров Шоттки, используемых для полевых транзисторов, которые имеют худшие характеристики по сравнению с дискретными диодами. Использование технологии рНЕМТ ²⁾ для приложений миллиметрового диапазона позволяет получить диоды с лучшими характеристиками, чем у диодов Шоттки, поскольку они состоят из последовательной структуры «барьер Шоттки»–«гетеропереход». На рис. 20.57, *з* показан ММС-смеситель на 45 ГГц, в котором применены быстрые рНЕМТ диоды на GaAs.

20.5.3. Регулятор (параметрический стабилизатор) напряжения. В регуляторах (параметрических стабилизаторах) напряжения используется свойство изменения сопротивления диода от приложенного напряжения. Этот эффект имеет место при прямом смещении, близком к напряжению пробоя.

На рис. 20.58, *а* показана простая схема такого стабилизатора. Когда входное напряжение V_{in} увеличивается, увеличивается и ток. Цепь, состоящая из ограничительного ($R_1 = 5$ кОм) и нагрузочного сопротивлений, представляет собой делитель напряжения, где $V_{in} = IR_1 + V_{out}$. Полный ток I равен сумме двух составляющих этого тока, протекающих через диод и нагрузочное сопротивление $I = I_s[\exp(\beta V_{out}/n) - 1] + V_{out}/R_L$. По этой причине выходное напряжение неявно выражается формулой

$$V_{out} \left(1 + \frac{R_1}{R_L} \right) = V_{in} - R_1 I_s \left[\exp \left(\frac{\beta V_{out}}{n} \right) - 1 \right]. \quad (20.154)$$

При значительном изменении тока напряжение на диоде изменяется крайне мало, а само это напряжение используется в качестве выходного. В результате в такой схеме значительное изменение входного напряжения вызывает лишь небольшое изменение выходного напряжения.

Рассмотрим диод с $n=1$ и $I_s = 10^{-14}$ А и характеристикой, показанной на рис. 20.58, *а*. Пример численного моделирования, приведенный на рис. 20.58, *в*, получен при $R_L = 2$ кОм и 4 кОм соответственно. В этой схеме выходное напряжение изменяется в пределах 0,02 В, тогда как входное изменяется в диапазоне от 5 до

¹⁾ В военных применениях это позволяет врагу обнаружить работу устройства с таким смесителем.

²⁾ Псевдоморфные транзисторы, имеющие высокую подвижность электронов, см. раздел 21.5.7.

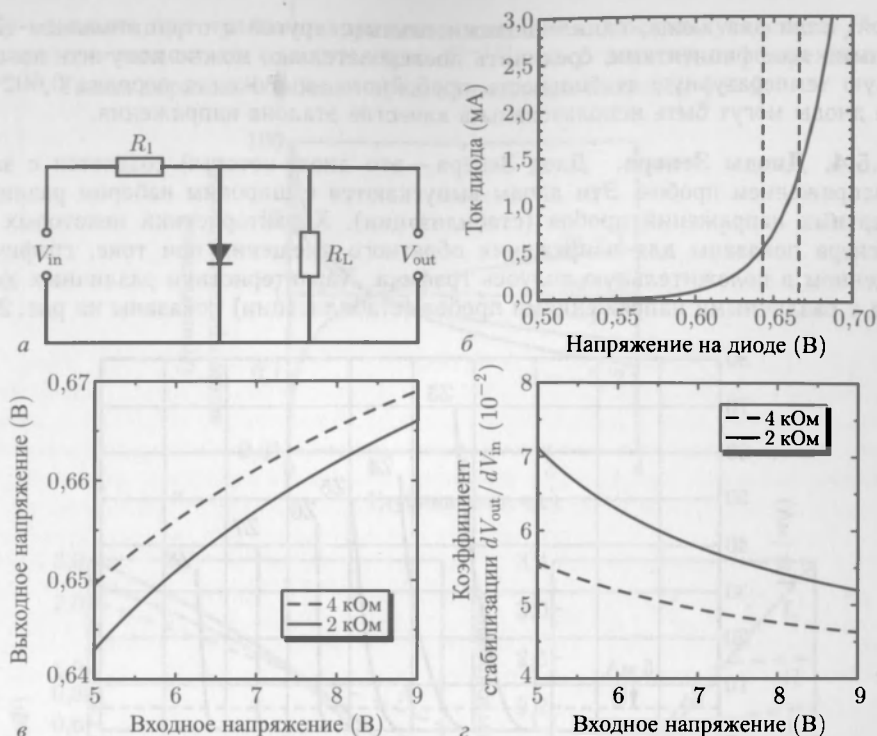


Рис. 20.58. а — схема параметрического стабилизатора напряжения. б — диодная характеристика ($n = 1$). Вертикальные штриховые линии показывают рабочую область для $R_L = 2 \text{ k}\Omega$ и $U_E = 5 \text{ V}$ и 9 V , и, таким образом, принцип стабилизации напряжения. в — зависимость выходного напряжения от входного и г — стабильность (дифференциальный коэффициент стабилизации α , см. в тексте) для входных напряжений от 5 до 9 В

9 В. На рис. 20.58, г показано дифференциальное изменение напряжения (изменение коэффициента стабилизации) $\alpha = \frac{V_{in}}{V_{out}} \frac{\partial V_{out}}{\partial V_{in}}$.

С помощью такой схемы можно подавлять пиковые всплески значений входного напряжения. Если же использовать два диода, включенных параллельно, но с противоположными полюсами, этот механизм будет работать для любой полярности входного напряжения. Вместо прямой ветви I - V -характеристики диода, можно использовать область его обратной ветви, где характеристика имеет резкий подъем в области пробоя. Непосредственно в предпробойной области диод имеет высокое сопротивление, и в результате падение напряжения определяется только нагрузочным сопротивлением. Если входное напряжение немного увеличится, диод начинает проводить ток, шунтируя добавочное напряжение (при этом необходимо соблюдать предельно допустимое значение тока пробоя!). Обычно в этих целях используются Si-диоды вследствие их малого тока насыщения. Необходимое напряжение пробоя (стабилизации) может быть получено посредством варьирования параметров диода. Такие диоды с заданным напряжением пробоя называются Z-диодами (стабилитронами) или диодами Зенера (см. след. раздел).

Если пробой происходит за счет туннелирования (или лавинного умножения), пробойное напряжение уменьшается (или соответственно увеличивается) с темпе-

ратурой. Если два диода, один с положительным, другой с отрицательным температурными коэффициентами, соединить последовательно, можно получить довольно хорошую температурную стабильность пробойного напряжения порядка 0,002%/К. Также диоды могут быть использованы в качестве эталона напряжения.

20.5.4. Диоды Зенера. Диод Зенера — это диод, который создается с заданным напряжением пробоя. Эти диоды выпускаются с широким набором различных стандартных напряжений пробоя (стабилизации). Характеристики некоторых диодов Зенера показаны для напряжения обратного смещения при токе, графически обращенном в положительную полуось графика. Характеристики различных диодов Зенера с различными напряжениями пробоя (стабилизации) показаны на рис. 20.59.



Рис. 20.59. Обратные характеристики совокупности диодов Зенера, отличающихся напряжением стабилизации (при комнатной температуре)

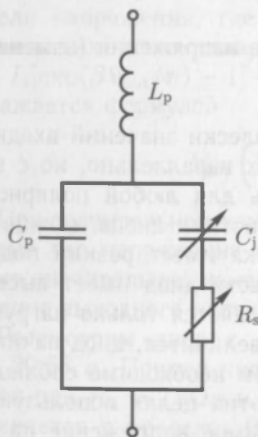


Рис. 20.60. Эквивалентная схема диодного варактора с паразитной емкостью C_p , индуктивностью L_p , переменной емкостью C_j и сопротивлением R_s

20.5.5. Варакторы. Диод имеет хорошо выраженную зависимость емкости от напряжения. Этот эффект можно использовать для настройки генератора посредством изменения напряжения смещения диода (генератор, управляемый напряжением, ГУН). Эквивалентная схема показана на рис. 20.60. Емкость диода состоит из: паразитной емкости C_p элементов крепления и пайки (эти элементы создают также паразитную индуктивность), последовательного сопротивления элементов крепления (соединения) (которым обычно пренебрегают), а также переменной емкости перехода C_j при наличии омического сопротивления R_s (два последних зависят от приложенного напряжения смещения).

Характеристика $C(V)$ обычно имеет степенную зависимость от параметра γ (который, в свою очередь, тоже может зависеть от напряжения смещения)

$$C = \frac{\varepsilon_0}{(1 + V/V_{bi})^\gamma} \quad (20.155)$$

где C_0 — емкость при нулевом напряжении смещения. Поскольку частота f схемы LC-генератора зависит от емкости через $C^{-1/2}$, то f зависит от напряжения как $f \propto V^{1/2}$. Таким образом, наиболее предпочтительным является $\gamma = 2$.

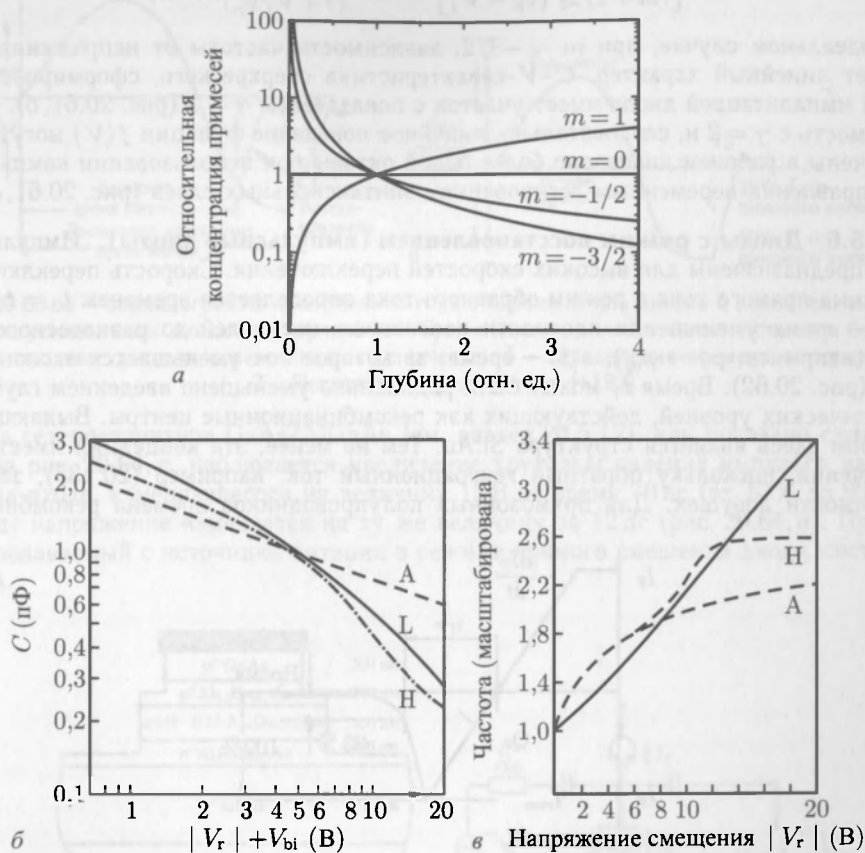


Рис. 20.61. а — профиль распределения донорной легирующей примеси в соответствии с формулой (20.156) в p^+n - или Шоттки-диодах при $m = 0$ (резкий переход), $m = 1$ (линейно распределенный переход) и два значения при $m < 0$ (сверхрезкий переход). б — зависимость емкости диода с резким переходом от напряжения смещения («А», $\gamma = 0,5$), сверхрезкий переход («Н», $\gamma > 0,5$) и «эпи-линейный» переход («L», $\gamma = 2$). в — рабочая область настройки для характеристики «напряжение-частота» (нормировано к 1,0 для $V = 0$) указанных трех различных типов диодов. Рисунки (б) и (в) заимствованы из [1190], печатается с разрешения

При однородных профилях легирования емкость диода обратно пропорциональна квадратному корню от приложенного напряжения (20.98), т. е. $\gamma = 0,5$. Сверхрезкие переходы обычно изготавливаются посредством ионной имплантации или эпитаксии с последовательным изменением концентрации примеси для создания специального неоднородного профиля легирования (рис. 20.61, а). Если профиль распределения легирующих примесей имеет вид

$$N_B(z) = \hat{N}_B \left(\frac{z}{z_0} \right)^m, \quad (20.156)$$

то емкость диода в этом случае

$$C = \left[\frac{e N_{\text{Вс}}^{m+1}}{(m+2) z_0^m (V_{\text{би}} - V)} \right]^{\frac{1}{m+2}} = \frac{C_0}{(1 + V/V_{\text{би}})^{1/(m+2)}}. \quad (20.157)$$

В идеальном случае, при $m = -3/2$, зависимость частоты от напряжения приобретает линейный характер. C - V -характеристика сверхрезкого, сформированного ионной имплантацией диода имеет участок с показателем $\gamma = 2$ (рис. 20.61, б). $C(V)$ зависимость с $\gamma = 2$ и, следовательно, линейное поведение функции $f(V)$ могут быть обеспечены в рабочем диапазоне более одной октавы при использовании компьютерного управления переменным легированием эпитаксиальных слоев (рис. 20.61, в).

20.5.6. Диоды с режимом восстановлением (импульсные диоды). Импульсные диоды предназначены для высоких скоростей переключения. Скорость переключения из режима прямого тока в режим обратного тока определяется временем $t_0 = t_1 + t_2$, где t_1 — время уменьшения плотности неосновных носителей до равновесного значения (например, $p_n \rightarrow p_{n0}$), а t_2 — время, за которое ток уменьшается экспоненциально (рис. 20.62). Время t_1 может быть радикально уменьшено введением глубоких энергетических уровней, действующих как рекомбинационные центры. Выдающимся примером здесь является структура Si:Au. Тем не менее, эта концепция имеет свои ограничения, поскольку обратный генерационный ток, например (20.135), зависит от плотности ловушек. Для прямозонных полупроводников времена рекомбинации

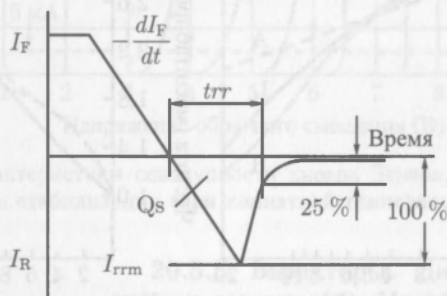


Рис. 20.62. Осциллограмма зависимости тока от времени для диодов с (умеренным) быстрым восстановлением. Печатается с разрешения [1191]

достаточно короткие, например 0,1 нс или менее для GaAs. В кремнии они могут быть чрезвычайно большими (вплоть до миллисекунд) или, по крайней мере, 1–5 нс. Диоды Шоттки хорошо подходят для высокоскоростных приложений, так как они являются приборами, работающими на основных носителях, в которых накоплением неосновных носителей можно пренебречь.

20.5.7. Диоды с накоплением заряда. Этот тип диодов предназначен для хранения заряда в режиме прямого смещения. Если полярность изменяют, этот заряд дает кратковременную проводимость диода, в идеальном случае — до того момента, когда ток достигает своего пикового значения (рис. 20.63, а), а потом происходит резкое прекращение тока в течение так называемого времени восстановления T_s (рис. 20.63, б). Прекращение тока может быть достаточно быстрым, за время порядка пикосекунд. Это свойство диода, как правило, используется для генерации импульса (либо гребенчатой серии импульсов) или стробирующих импульсов в быстродействующих осциллографах. В кремнии времена восстановления достигают всего лишь

порядка 0,5–5 мкс (диоды с резким восстановлением, см. предыдущий раздел), в то время как GaAs диоды могут работать на частотах в несколько десятков ГГц.



Рис. 20.63. *а* — осциллограмма зависимости тока от времени для диодов с накоплением заряда при синусоидальном входном напряжении. Время жизни должно быть настолько большим, чтобы ток смог достичь своего пикового значения. *б* — определение времени восстановления T_s . Печатается с разрешения [1192]

На гетероструктуре GaAs/AlGaAs (см. раздел 20.5.12), как показано схематически на рис. 20.64, *а*, наблюдается увеличение крутизны падения импульса напряжения на входе, изменяющегося на величину 15 В за время 70 пс (от 10 % до 90 %), на выходе напряжение изменяется на ту же величину за 12 пс (рис. 20.64, *в*). При этом ток, подаваемый с источника питания в режиме прямого смещения диода, составляет 40 мА.

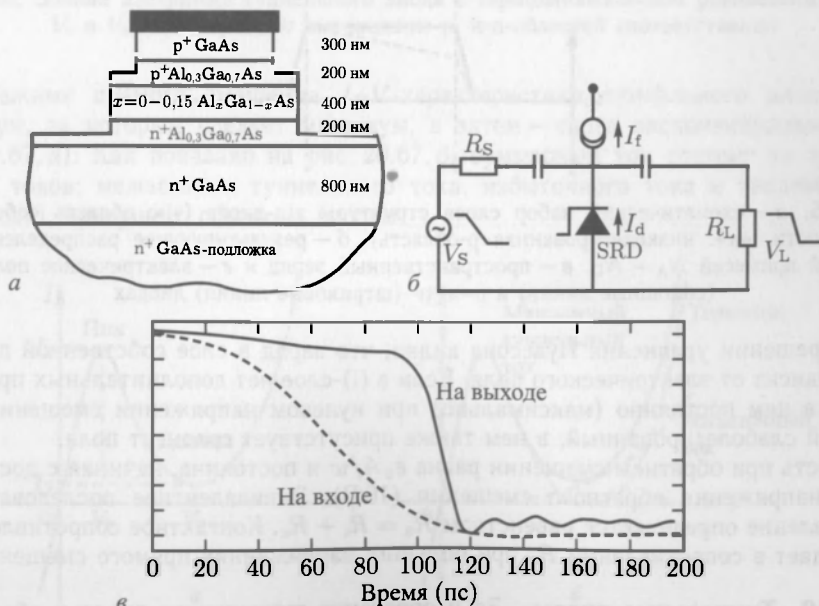


Рис. 20.64. *а* — схематический набор слоев структуры быстрого диода GaAs/AlGaAs с накоплением заряда. *б* — схема с входным и выходным импульсами. *в* — формы входного (штриховая кривая) и выходного (сплошная кривая) сигналов. Напряжение на делителе равно 2 В. Заимствовано из [1193]

20.5.8. rip -диоды. В rip -диодах область (i) с собственной проводимостью (обладающая высоким сопротивлением), расположена между легированными р- и п-областями (рис. 20.65). Часто в качестве области (i) также используется низколегированная п- или р-область. В этом случае центральная область обозначается как ν - или π -область соответственно. Наиболее простым способом промышленного изготовления диодов с произвольным профилем легирования и областью (i) собственной проводимости является эпитаксия.

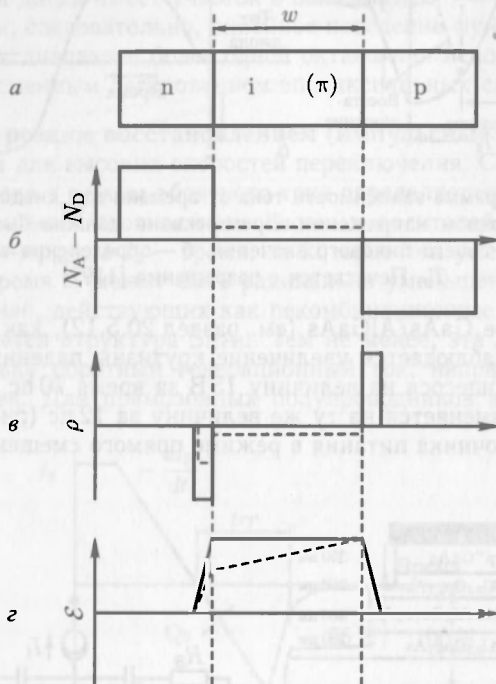


Рис. 20.65. *а* — схематический набор слоев структуры rip -диода («i»: область собственной проводимости, «π»: низколегированная р-область). *б* — результирующее распределение концентраций примесей $N_A - N_D$. *в* — пространственный заряд и *г* — электрическое поле в rip - (сплошные линии) и π - p - π - (штриховые линии) диодах

При решении уравнения Пуассона видно, что заряд в слое собственной проводимости зависит от электрического поля. Если в (i)-слое нет дополнительных примесей, то поле в нем постоянно (максимально) при нулевом напряжении смещения. Если этот слой слаболегированный, в нем также присутствует градиент поля.

Емкость при обратном смещении равна $\varepsilon_s A/w$ и постоянна, начиная с достаточно малого напряжения обратного смещения (10 В). Эквивалентное последовательное сопротивление определяется равенством $R_s = R_i + R_c$. Контактное сопротивление R_c преобладает в сопротивлении R_s при больших напряжениях прямого смещения.

20.5.9. Туннельные диоды. За изобретение туннельного диода и объяснение механизмов его работы в 1973 году Л. Эсаки (L. Esaki) был удостоен Нобелевской премии в области физики. С течением времени туннельный диод не произвел прорыва в серийном производстве полупроводниковых приборов из-за сложности его изготовления. Его применяют в специальных микроволновых приборах с низким потребле-

нием мощности питания и для стабилизации частоты, и, возможно, в туннельных полевых транзисторах (раздел 23.5.6).

Прежде всего, туннельный диод является р-п-диодом. В то время как туннельный эффект уже обсуждался для диодов Шоттки, он еще не рассматривался нами для случая р-п-диодов. Туннельный эффект следует ожидать в случае, когда обедненный слой достаточно тонкий, т.е. когда степень легирования обеих сторон диода достаточно высока.

При такой высокой степени легирования квазиуровни Ферми находятся внутри соответствующих разрешенных зон (рис. 20.66). Степень вырождения обычно составляет несколько kT , а толщина обедненного слоя — около 10 нм.

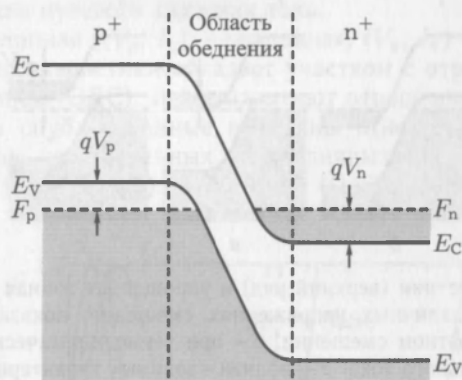


Рис. 20.66. Зонная диаграмма туннельного диода в термодинамическом равновесии ($V = 0$).

V_n и V_p характеризуют вырождение р- и н-областей соответственно

В режиме прямого смещения I - V -характеристика туннельного диода имеет максимум, за которым следует минимум, а затем — снова экспоненциальный рост (рис. 20.67, а). Как показано на рис. 20.67, б, суммарный ток состоит из трех различных токов: межзонного туннельного тока, избыточного тока и теплового тока (термотока), присущего обычным диодам.

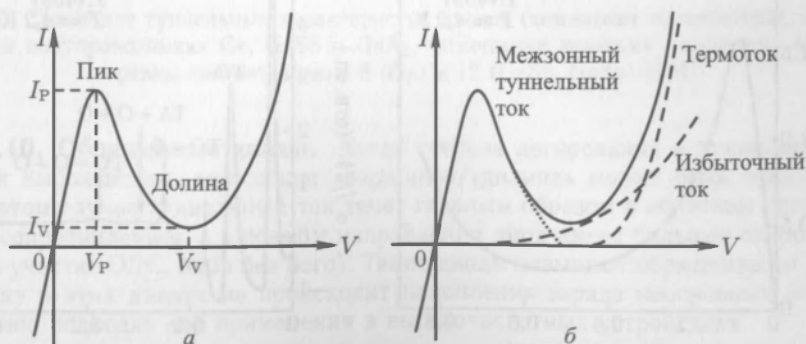


Рис. 20.67. а — статические вольтамперные характеристики типичного туннельного диода. Обозначены токи и напряжения «вершины» и «долины» характеристики. б — три компоненты тока (короткие штрихи — ток межзонного туннелирования, штриховая линия — избыточный ток, штрихпунктирная — термический ток) показаны отдельно [383], ©1981 Wiley

Случай, когда $V = 0$, показан на рис. 20.68, б. Когда приложено небольшое напряжение прямого смещения, электроны могут туннелировать из заполненных состояний зоны проводимости на стороне п-типа в незаполненные состояния валентной зоны (населенные дырками) на стороне р-типа (рис. 20.68, в). Отметим, что этот туннельный процесс с сохранением электронной энергии обычно называют упругим.

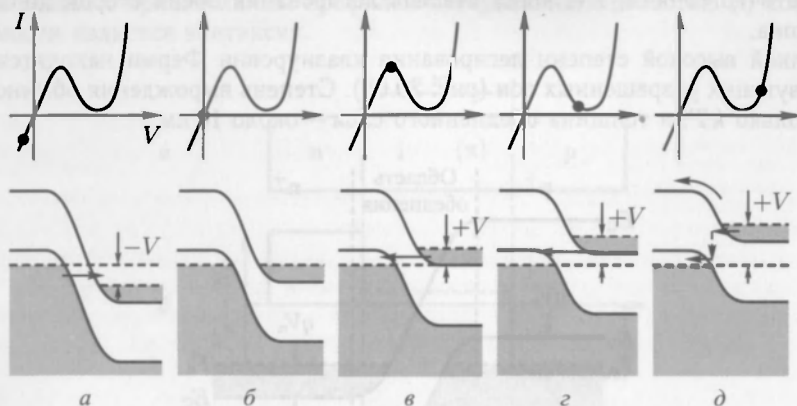


Рис. 20.68. I - V -характеристики (верхний ряд) и упрощенная зонная структура (нижний ряд) туннельного диода при различных напряжениях смещения, показанных черной точкой на I - V -графике: а — при обратном смещении. б — при термодинамическом равновесии ($V = 0$). в — при максимуме туннельного тока. г — вблизи «долины» характеристики и д — прямое смещение при доминирующем тепловом токе. Туннельный ток показан направленными стрелками. На (д) показаны ток термоэлектронной эмиссии (дугообразная стрелка) и избыточный ток с неупругим туннелированием электронов (зигзаг из стрелок)

Однако (при малых температурах) на прямой ветви обнаружены и следы туннельного процесса с участием фононов с характеристической фононной или монофононными энергиями [1195, 1196], хорошо заметными на графике производной d^2I/dV^2 [1197, 1198] (рис. 20.69).

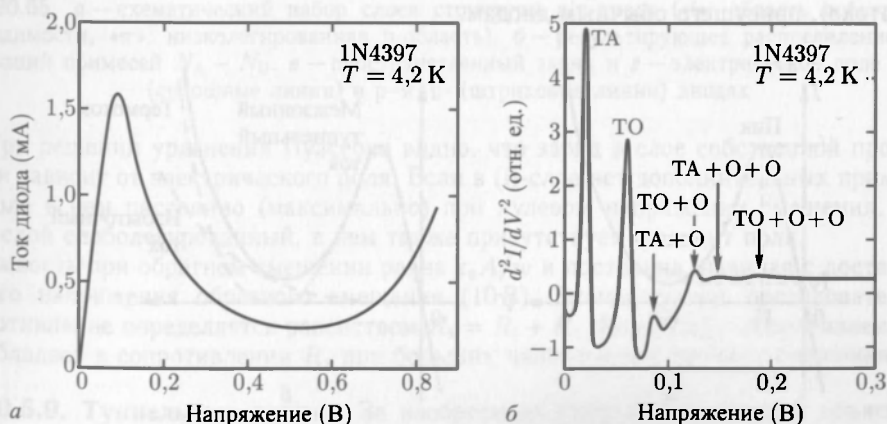


Рис. 20.69. а — вольт-амперная характеристика кремниевого туннельного диода (модель 1N4397 из «American Microsemiconductor») при низкой температуре ($T = 4,2$ K). б — d^2I/dV^2 при малых прямых смещениях демонстрирует характерные фононные энергии [1198]

Похожая ситуация, но теперь с электронами, туннелирующими из валентной зоны на стороне р-типа в зону проводимости на стороне п-типа, имеет место при небольшом напряжении обратного смещения (рис. 20.68, а). Таким образом, здесь обычное выпрямляющее свойство диода теряется. При большем прямом смещении зоны расходятся настолько далеко, что электроны, приходящие со стороны п-типа, не находят незаполненных состояний на стороне р-типа. В результате туннельный ток прекращается (рис. 20.68, з). Минимум тока приходится на значение напряжения $V = V_n + V_p > 0$. Термоток является обычным диффузионным током диода (рис. 20.68, д). Следовательно, I – V -характеристика имеет минимум. Избыточный ток, вызванный процессами неупругого туннелирования электронов через промежуточные состояния в запрещенной зоне, не дает опуститься минимуму характеристики до почти нулевого значения тока.

Такая вершинно-долинная ((V_p, I_p) — «вершина», (V_v, I_v) — «долина») форма кривой вольт-амперной характеристики обладает участком с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС). I_p/I_v называют отношением «вершина»/«долина» (рис. 20.70). Известны опубликованные величины отношения «вершина»/«долина» для туннельных диодов, изготовленных на различных полупроводниковых материалах (при комнатной температуре): 8 (Ge), 12 (GaSb, GaAs), 4 (Si), 5 (InP) или 2 (InAs).

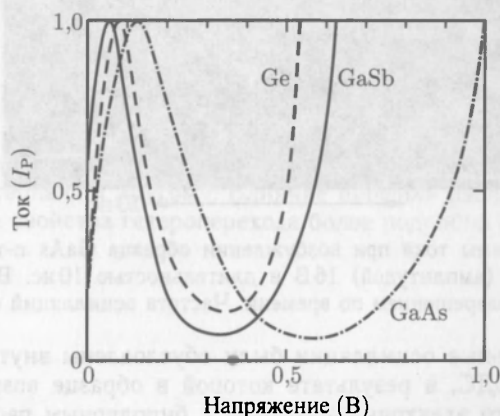


Рис. 20.70. Сравнение туннельных характеристик диодов (комнатная температура), сформированных на полупроводниках Ge, GaSb и GaAs. Отношение значений «вершины» к «долине» равны соответственно 8 (Ge) и 12 (GaSb, GaAs) [384]

20.5.10. Обращенные диоды. Когда степень легирования в туннельном диоде близка к вырождению, отношение «вершина»/«долина» может быть очень небольшим. В этом случае туннельный ток течет главным образом в обратном направлении (низкое сопротивление), а в прямом направлении диод имеет большее сопротивление (либо на участке ОДС, либо без него). Такие диоды называют обращенными диодами. Поскольку в этих диодах не происходит накопления заряда неосновных носителей, они хорошо подходят для применения в высокочастотных устройствах.

20.5.11. Диоды Ганна. Диод Ганна не обладает структурой обычного диода и его более употребительное название — элемент Ганна. Он может генерировать микроволновое излучение в частотном диапазоне 1–100 ГГц [1199] или выше [1200], используя GaAs, и даже в терагерцовом диапазоне на основе GaN [1201]. Может

быть реализовано и выделение высоких гармоник частот в несколько сотен ГГц [1202, 1203].

Элементы Ганна создаются на основе полупроводников, таких как GaAs или InP (см. раздел 8.5.2), в электронном спектре которых имеются две долины с сильно различающимися подвижностями, что проявляется участком отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) на соответствующих вольт-амперных кривых. При высоких полях электроны рассеиваются из Γ -минимума (с высокой подвижностью) в L-минимум (с низкой).

Эффект Ганна был впервые обнаружен автором J. B. Gunn [87] и назван его именем. Он проявлялся как спонтанные высокочастотные осцилляции тока при достаточно больших напряжениях (импульсных), обеспечивающих амплитуду поля в полупроводнике в области (ОДС) (рис. 20.71). Прикладываемое среднее поле при этом $\mathcal{E} = 16 \text{ В}/25 \text{ мкм} = 6,4 \text{ кВ/см}$ [87] превышало пороговое поле $\mathcal{E}_T = 3,2 \text{ кВ/см}$ ОДС в GaAs (табл. 8.4).

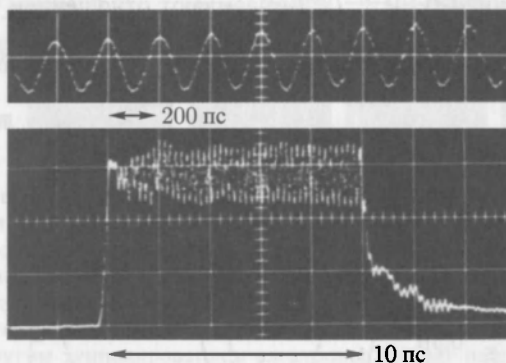


Рис. 20.71. Осциллограммы тока при возбуждении образца GaAs п-типа толщиной 25 мкм, импульсом напряжения (амплитудой) 16 В и длительностью 10 нс. Верхняя осциллограмма с большим разрешением по времени. Частота осцилляций 4,5 ГГц [87]

Эти самопроизвольные осцилляции были обусловлены внутренней нестабильностью, свойственной ОДС, в результате которой в образце возникает сравнительно тонкий домен сильного электрического поля с биполярным распределением заряда, дрейфующий в направлении поля (домен Ганна, предсказанный в [541]). По достижению анода этот домен исчезает, а на катоде зарождается новый домен, что и обеспечивает периодические флуктуации тока. Наибольшие частоты при этом могут быть достигнуты в так называемом режиме накопления, ограниченного пространственным зарядом (LSA), в котором домены не образуются. Оптическая активность требует неоднородных профилей легирования. Подробное обсуждение различных осцилляционных механизмов можно найти в [542, 1199, 1204].

20.5.12. Диоды с гетеропереходом. В диодах с гетеропереходом области п- и р-типов проводимости сделаны из различных полупроводниковых материалов. В частности, такой диод играет важную роль в качестве инжекционного (эмиттер-база) диода в транзисторах. На рис. 20.72 показана зонная диаграмма для типа I гетероперехода с п-(р)-областью, имеющей меньшую (большую) запрещенную зону, чем у р-области. Дополнительно к встроенному потенциалу барьер в валентной зоне увеличивается, если п-область сделана из полупроводника с большей запрещенной зоной, (рис. 20.64). В этом случае (наиболее нежелательном) происходит уменьшение дырочного тока из р-области в п-область. Пик в зоне проводимости

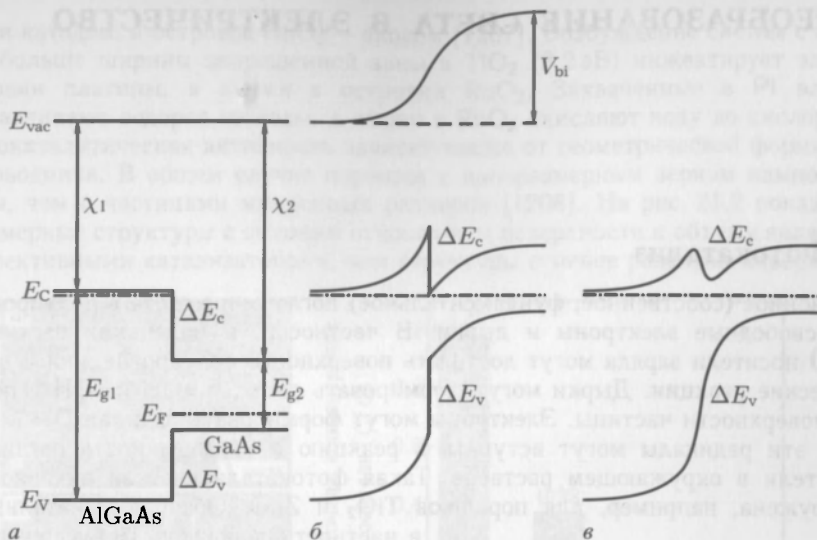


Рис. 20.72. Схематическое изображение зонной диаграммы диода p-AlGaAs/p-GaAs без контактов к п- и р-материалам (а), в термодинамическом равновесии (б) и с плавно изменяющимся содержанием Al в области гетероперехода (в)

устанавливает более высокий потенциальный барьер, чем сам диффузионный потенциал. Этот пик можно уменьшить созданием гетероперехода с непрерывным изменением структуры материала так, чтобы ширина запрещенной зоны плавно изменялась от одного материала к другому. Влияние профиля распределения материалов в гетероструктуре на свойства гетероперехода более подробно обсуждается в [1205].

21.1. Фотокатализ

Межзонное (собственное, фундаментальное) поглощение света в полупроводнике создает свободные электроны и дырки. В частности, в маленьких частицах порошков¹⁾ носители заряда могут достигать поверхности полупроводника и вступать в химические реакции. Дырки могут формировать радикал $\bullet\text{OH}$ из OH^- , подошедшего к поверхности частицы. Электроны могут формировать радикал $\text{O}_2\bullet^-$. В свою очередь, эти радикалы могут вступать в реакцию и обезвреживать органические загрязнители в окружающем растворе. Такая фотокаталитическая активность была обнаружена, например, для порошков TiO_2 и ZnO . Обзор фотокатализаторов, в частности порошков TiO_2 с различными модификациями поверхности их частиц металлами, а также другими полупроводниками, приведен в [1206].



Рис. 21.1. Принцип фотокаталитической активности. Поглощение света создает электронно-дырочные пары. Электроны и дырки диффундируют и могут либо рекомбинировать в объеме или на поверхности, либо вступить в реакцию с молекулами окружающего раствора, забирая электроны от акцептороподобных и снабжая электронами донороподобные молекулы раствора [1206]

островками типа Pt для выделения H_2 и островков окисла металлов, таких как RuO_2 для выделения O_2 . Такая система ведет себя как короткозамкнутая микроскопическая фотоэлектрохимическая ячейка, в которой островок платины

¹⁾ Здесь «маленькие» по отношению к диффузионной длине, не обязательно в диапазоне проявления квантовых эффектов (квантовых точек).

является катодом, а островок RuO_2 — анодом [1207]. Возбуждение светом с энергией кванта больше ширины запрещенной зоны в TiO_2 (3,2 эВ) инжектирует электроны в островки платины, а дырки в островки RuO_2 . Захваченные в Pt электроны восстанавливают водород из воды, а дырки в RuO_2 окисляют воду до кислорода.

Фотокаталитическая активность зависит также от геометрической формы частиц полупроводника. В общем случае порошки с наноразмерным зерном намного более активны, чем с частицами микронных размеров [1208]. На рис. 21.2 показано, что наноразмерные структуры с высоким отношением поверхности к объему являются более эффективными катализаторами, чем структуры с менее развитой поверхностью.

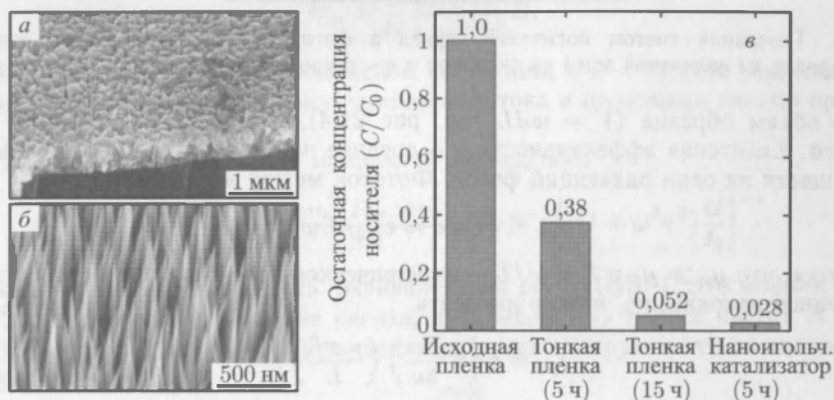


Рис. 21.2. РЭМ-изображения тонкой пленки ZnO (а) и слоя игольчатых нанокристаллов ZnO (б), полученных химическим осаждением из газовой фазы. в — сравнение фотокаталитической активности (обесцвечивание красителя Orange II в водном растворе) тонкой пленки ZnO (освещение ртутной лампой 5 ч и 15 ч) и слоя игольчатых нанокристаллов ZnO (освещение 5 ч). Столбец «контроль» (взятый за 100%) — начальное поглощение света раствором красителя Orange II. Из работы [1209], с разрешения авторов

Солнцезащитный крем должен поглощать ультрафиолет в диапазонах UVA (330–420 нм) и UVB (260–330 нм). При этом фотокатализ и присутствие радикалов на коже нежелательны. Поэтому поглощающие ультрафиолет частицы полупроводника диаметром 10–200 нм заключены в капсулы диаметром 1–10 мкм из кварца, РММА (оргстекла) или уретана, что также улучшает эмульсионную стабильность и кожные ощущения.

21.2. Фоторезисторы

21.2.1. Введение. В полупроводнике носители заряда могут генерироваться при поглощении света с энергией фотона как больше, так и меньше ширины запрещенной зоны (рис. 21.3). Поглощение на примесях характерно для среднего и дальнего инфракрасных диапазонов спектра (см. 9.6). Дополнительные носители заряда вызывают увеличение проводимости (см. 8.11).

21.2.2. Фоторезистивные детекторы. В состоянии стационарного равновесия при постоянной мощности падающего излучения P_{opt} и энергии фотона $E = h\nu$ скорость генерации G

$$G = \frac{n}{\tau} = \eta \frac{P_{\text{opt}} / h\nu}{V}, \quad (21.1)$$

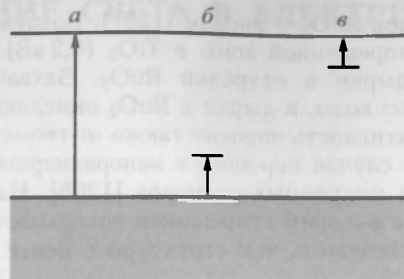


Рис. 21.3. Генерация светом носителей заряда в фоторезисторе: *а* — переход зона–зона, *б* — переход из валентной зоны на акцептор и *в* — с уровня донора в зону проводимости

где V — объем образца ($V = wdL$, см. рис. 21.4), а τ обозначает время жизни носителей. Квантовая эффективность η — среднее число электронно-дырочных пар, приходящееся на один падающий фотон. Фототок между электродами

$$I_{ph} = \sigma \mathcal{E} wd \approx e \mu_n n \mathcal{E} wd. \quad (21.2)$$

Полагая, что $\mu_n \gg \mu_p$ и $\mathcal{E} = V/L$ — электрическое поле в фоторезисторе, где V — приложенное напряжение, можно написать

$$I_{ph} = e \left(\eta \frac{P_{opt}}{h\nu} \right) \left(\frac{\mu_n \tau \mathcal{E}}{L} \right). \quad (21.3)$$

Зная первичный фототок $I_p = e (\eta P_{opt}/h\nu)$, получаем коэффициент усиления

$$g = \frac{I_{ph}}{I_p} = \frac{\mu_n \tau \mathcal{E}}{L} = \frac{\tau}{t_r}, \quad (21.4)$$

где $t_r = L/v_d$ — время пролета через фоторезистор.

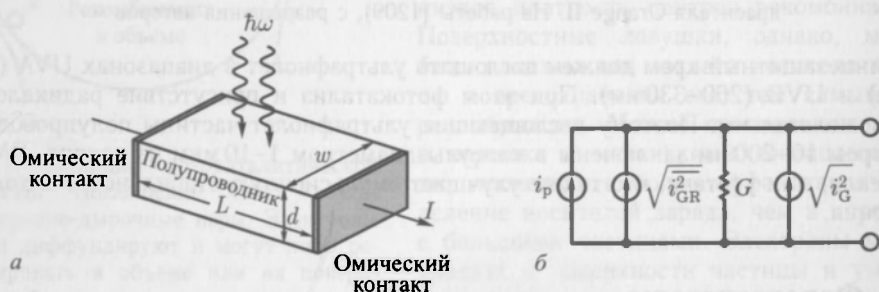


Рис. 21.4. *а* — схема фоторезистора. *б* — эквивалентная схема фоторезистора

Рассмотрим свет модулированной мощности

$$P(\omega) = P_{opt} [1 + m \exp(i\omega t)], \quad (21.5)$$

где m может меняться от 0 до 1. При $m = 0$ мощность постоянна, при $m = 1$ мощность синусоидально меняется от 0 до $P_{max} = 2P_{opt}$. Среднеквадратичная величина оптической мощности ¹⁾ равна $\sqrt{2} m P_{opt}$. В случае $m = 1$ $P_{max}/\sqrt{2}$.

¹⁾ Среднеквадратичная величина — корень квадратный из среднего по времени квадрата энергии, $\sqrt{\langle P^2 \rangle}$.

Среднеквадратичный фототок

$$i_{ph} \approx \frac{e\eta m P_{opt}}{\sqrt{2} h\nu} \frac{\tau}{t_r} \frac{1}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}}. \quad (21.6)$$

Тепловой шум резистора с проводимостью G пропорционален температуре

$$i_G^2 = 4kTGB, \quad (21.7)$$

где B — ширина полосы интегрирования шума. Генерационно-рекомбинационный (дробовой) шум равен

$$i_{GR}^2 = \frac{\tau}{t_r} \frac{4qI_0}{1 + \omega^2 \tau^2} B, \quad (21.8)$$

где I_0 — ток в стационарном равновесном состоянии, а ω — частота модуляции. Эквивалентная цепь с идеальным источником фототока и шумовыми токами приведена на рис. 21.4, б.

Отсюда получаем отношение мощностей сигнал/шум

$$S/N = \frac{i_{ph}^2}{i_G^2 + i_{GR}^2} = \frac{\eta m^2 (P_{opt}/h\nu)}{8B} \left[1 + \beta^{-1} \frac{t_r}{\tau} (1 + \omega^2 \tau^2) \frac{G}{I_0} \right]^{-1}. \quad (21.9)$$

Важная величина — мощность, эквивалентная шуму (NEP). Это мощность света $P_{opt}/\sqrt{2}$, при которой отношение сигнал/шум равно 1 (в полосе частот $B = 1$ Гц). Качество инфракрасных детекторов характеризуется обнаружительной способностью D^* , определяемой как:

$$D^* = \frac{\sqrt{AB}}{NEP}, \quad (21.10)$$

где A — площадь детектора. Размерность D^* — $\text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$. Обнаружительная способность должна приводиться с частотой модуляции. Обнаружительную способность можно определять для монохроматического излучения с определенной длиной волны λ либо для излучения черного тела с определенной температурой T_0 .

21.2.3. Электрография. Принцип действия копируемых устройств «Ксерокс» основан на процессах в фотопроводящем слое (рис. 21.5). В обычных условиях, в темноте, этот слой является настолько хорошим изолятором, что стороны слоя могут быть противоположно заряжены. При засвечивании слой в данном месте становится электропроводящим, электрические заряды нейтрализуются. Для хорошей четкости передачи рисунка требуется малая величина боковой диффузии носителей заряда. В первых копиях использовался аморфный селен ($E_g = 1,8$ эВ). Проводимость в темноте а-Se соответствует удельному сопротивлению 10^{16} Ом/см. Впоследствии Se был заменен органическим материалом. В настоящее время самые лучшие характеристики достигаются с аморфным кремнием.

К заряженным областям фоточувствительного слоя притягиваются частички тонера. Далее прилипший тонер с фотопроводящего слоя переносится на бумажный лист и фиксируется. Обычно копирование одного листа происходит за несколько оборотов барабана. Принцип электрографии изобретен в 1938 г. Честером Ф. Карлсоном (Chester F. Carlson, 1906–1968) с фотопроводящим слоем из селы.¹⁾

¹⁾ В 1947 г. компания Haloid купила права на этот процесс, переименовала себя в «Ксерокс» (Xerox) и вышла на рынок с первым копируемым устройством на аморфном селене в 1958 г. Слово «ксерография» происходит от греческого слова ξέρος (сухой). Последнее «X» в слове «Ксерокс» было добавлено, чтобы подражать названию корпорации «Kodak».

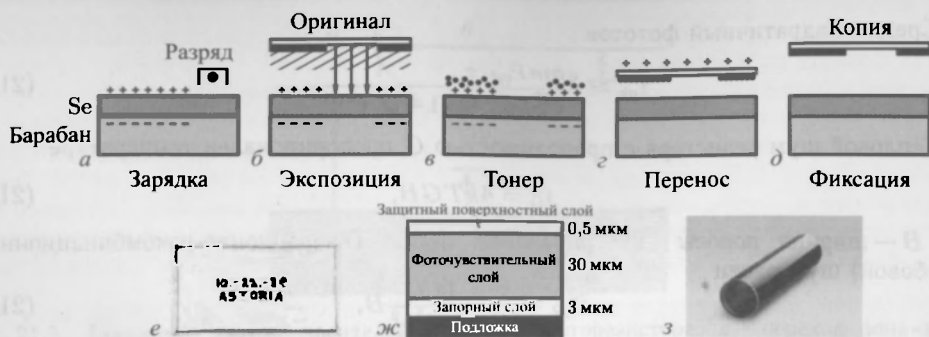


Рис. 21.5. Принцип электрографии: а — нанесение зарядов на покрытый слоем селена барабан, б — засвечивание (с отражением от оригинала) фотопроводящего слоя Se, засвеченные области становятся незаряженными, в — нанесение тонера, г — тонер переносится на бумагу для копии и д — фиксация тонера на копии и подготовка барабана для следующего цикла. е — первая электрографическая копия (22 октября 1938 г). жс — схематический разрез покрытия фоточувствительного барабана. Толщины слоев указаны приблизительно. з — барабан с фоточувствительным слоем из аморфного кремния. Часть (з) из [1210]

21.2.4. Фотодетекторы на квантовых ямах. В фотодетекторах на квантовых ямах (quantum-well intersubband photodetectors¹⁾, QWIPs) поглощение фотонов происходит при возбуждении переходов между двумя подзонами в квантовых ямах (рис. 21.6). Обзор можно найти в [1211]. Для того, чтобы использовать квантованные состояния электронов или дырок, помимо большой величины силы осциллятора²⁾ данного перехода нужно, чтобы было нижнее состояние заполнено, а верхнее состояние должно быть пустым.

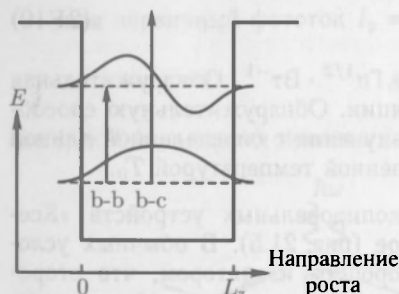


Рис. 21.6. Схематическая диаграмма состояний квантовой ямы. Оптический переход между первым и вторым квантовым состоянием (b-b) и основным состоянием и непрерывным спектром энергий разрешенной зоны (b-c)

и пропускания структур с квантовыми ямами показаны на рис. 21.7. Максимумы отклика находятся в среднем или дальнем ИК-диапазонах.

Дипольный матричный элемент $\langle z \rangle = \langle \Psi_2 | z | \Psi_1 \rangle$ можно легко вычислить:

$$\langle z \rangle = \frac{16}{9\pi^2} L_z. \quad (21.12)$$

¹⁾ В литературе чаще встречается расшифровка Quantum Well Infrared Photodetector — инфракрасный фотодетектор на квантовых ямах (Прим. перев.).

²⁾ Термин «сила осциллятора» характеризует вероятность перехода (Прим. перев.).

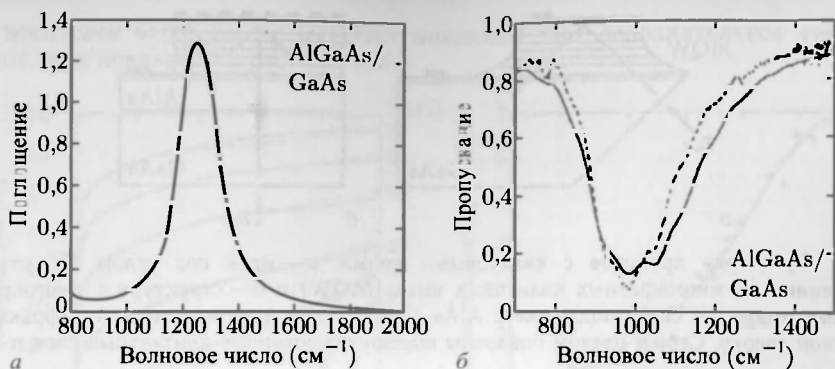


Рис. 21.7. *а* — спектр поглощения AlGaAs/GaAs QWIP-структуры в геометрии с многократным отражением. Из работы [1211]. *б* — пропускание AlGaAs/GaAs QWIP-структур (100 квантовых ям) при двойном отражении (угол падения 45°). Концентрация примеси в ямах $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (пунктирная линия) и $1.5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (сплошная линия) [1212]

Сила осциллятора равна примерно 0,96. Из-за правил отбора поляризации поглощение изменяется пропорционально $\cos^2 \phi$, где ϕ — угол между вектором электрического поля и направлением z (рис. 21.8). Это значит, что при вертикальном

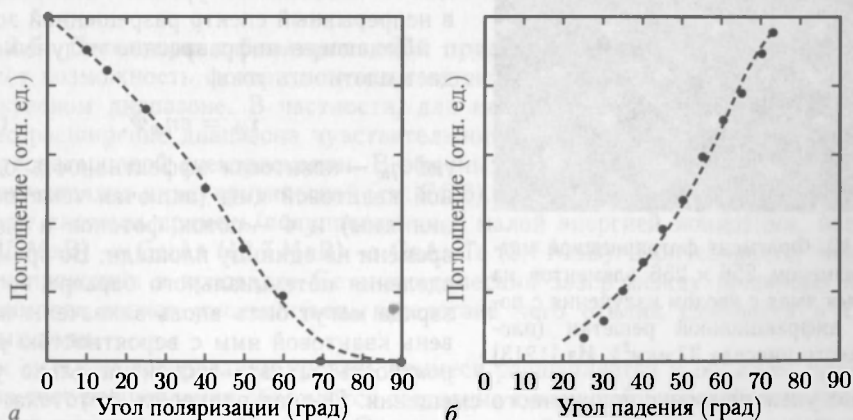


Рис. 21.8. Зависимость отклика квантовой ямы от поляризации (*а*) и угла падения (*б*). Пунктирные линии проведены для лучшего восприятия [1211]

падении ($\phi = 90^\circ$) поглощение исчезает. Были предложены конструкции, в которых излучение входит под углом (рис. 21.9, *а*). Строгое правило отбора можно смягчить, используя асимметричные потенциальные ямы (нарушение зеркальной симметрии), напряженные материалы (смещение зон) или квантовые точки (боковое ограничение). Можно также использовать дифракционную решетку (рис. 21.9, *б*).

Наряду с хорошей обнаружительной способностью ($2 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}/\text{Вт}$ при 77 К) фотодетекторы на квантовых ямах обладают тем преимуществом, например по сравнению с детекторами на КРТ, что существует высокоразвитая планарная технология арсенида галлия для создания многоэлементных приемников изображения (рис. 21.10). Приемники изображения инфракрасного диапазона используются, например, для обнаружения утечек тепла в зданиях или для ночного видения. В частности, ночное

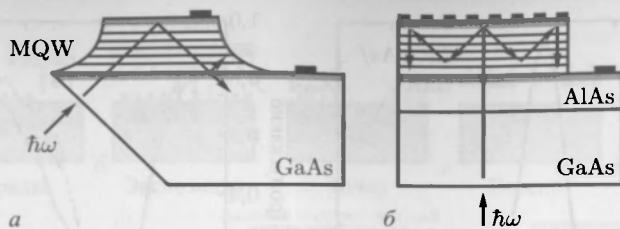


Рис. 21.9. Геометрия приборов с квантовыми ямами: *а* — край под углом 45° структуры с поглощением на многократных квантовых ямах (MQW) и *б* — структура с многократными квантовыми ямами на GaAs подложке с AlAs отражателем и металлической дифракционной решеткой сверху. Серым цветом показаны высоколегированные контактные слои п-типа

видение на автомобилях может стать главным рынком. Конкурентами в данном сегменте рынка могут быть болометрические матрицы с термически изолированными пикселями на основе технологии микроэлектромеханических систем (MEMS).

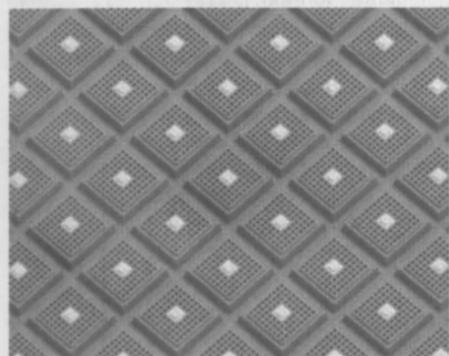


Рис. 21.10. Фрагмент фотоприемной матрицы размером 256×256 элементов на квантовых ямах с вводом излучения с помощью дифракционной решетки (площадь одного пикселя 37 мкм^2). Из [1213]

Падающее инфракрасное излучение создает плотность тока

$$i_{\text{ph}} = e\eta_w\Phi, \quad (21.13)$$

где η_w — квантовая эффективность одиночной квантовой ямы (включая темп покидания ямы) и Φ — поток фотонов в единицу времени на единицу площади. Во время преодоления потенциального барьера носители заряда могут быть вновь захвачены на уровень квантовой ямы с вероятностью p_c . Вероятность захвата экспоненциально уменьшается с увеличением приложенного смещения. Полная плотность фототока, включающая генерацию и захват

$$I_{\text{ph}} = (1 - p_c)I_{\text{ph}} + i_{\text{ph}} = \frac{i_{\text{ph}}}{p_c}. \quad (21.14)$$

Если квантовая эффективность мала, эффективность некоторого числа N_w квантовых ям (случай многократных квантовых ям) $\eta = N_w\eta_w$. В этом приближении полный фототок N_w квантовых ям дается выражением

$$I_{\text{ph}} = e\eta\Phi g, \quad (21.15)$$

где g — усиление структуры:

$$g = \frac{1}{p_c} \frac{\eta_w}{\eta} \approx \frac{1}{N_w p_c}. \quad (21.16)$$

Результаты расчета темнового тока по механизму термоэлектронной эмиссии находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 21.11, *а*). При дальнейшем увеличении напряжения включается лавинное умножение при прохож-

дении носителей через барьер(ы). Этот механизм дает дополнительное увеличение усиления, как показано на рис. 21.11, б.

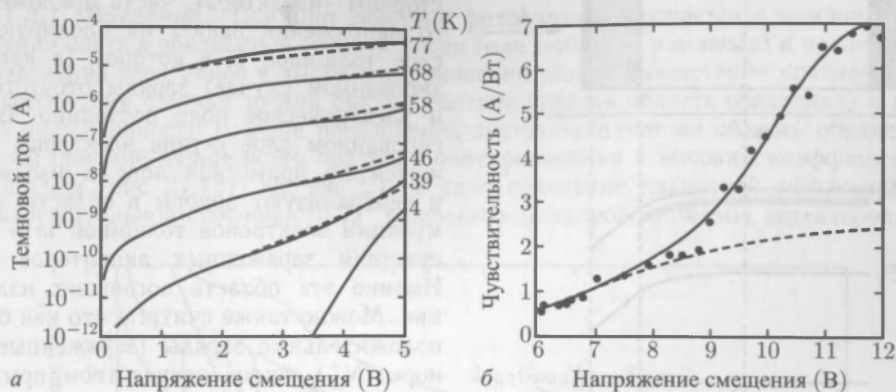
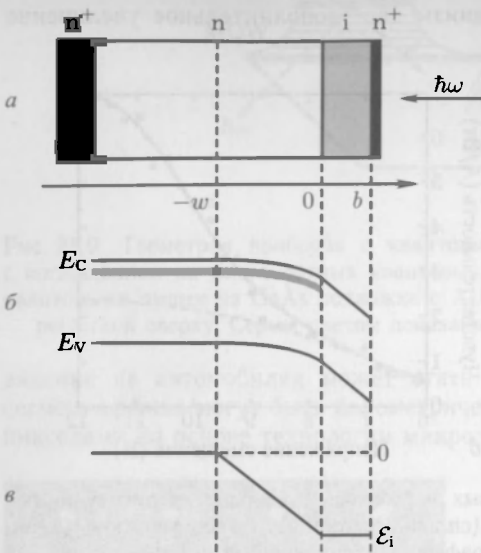


Рис. 21.11. а — темновой ток детектора на квантовых ямах с максимальной чувствительностью при длине волны 10,7 мкм, экспериментальные (сплошные линии) и теоретические (пунктирные линии) зависимости. б — зависимость коэффициента преобразования детектора на квантовых ямах от приложенного напряжения. Сплошная (пунктирная) линия — теоретическая зависимость с учетом (без учета) лавинного умножения. Из работы [1211]

21.2.5. Детекторы с блокированной примесной зоной. Примесное поглощение дает возможность фоторезистивным детекторам работать в среднем и дальнем инфракрасном диапазоне. В частности, для медицины и астрономии представляет интерес расширение диапазона чувствительности в еще более длинноволновую область терагерцовой спектроскопии. В обычных фоторезисторах концентрация примеси значительно ниже критической (см. 7.5.6). Длинноволновой чувствительностью обладают системы примесь/полупроводник с малой энергией ионизации, например: Si:B (45 МэВ) → Ge:As (12,7 МэВ) → GaAs:Te (5,7 МэВ). При создании механического напряжения в кристалле Ge энергетический зазор между примесью и зоной проводимости может уменьшиться, вследствие чего отклик сдвинется в сторону длинных волн.

При сильном легировании уровень примеси расщепляется и образует примесную зону, за счет расщепления образуются состояния с меньшей энергией ионизации, что усиливает длинноволновый отклик. Однако темновой ток из-за проводимости по примесной зоне препятствует созданию таких детекторов. В детекторе с блокированной примесной зоной (BIB — blocked impurity band) [1214, 1245] дополнительный блокирующий слой с собственной проводимостью расположен между контактом и слоем, поглощающим излучение (рис. 21.12, а). Такая структура подобна МДП-диоду, где изолятором служит слой с собственной проводимостью. В дальнейшем мы будем рассматривать полупроводник п-типа, такой как Si:As или GaAs:Te, но можно сделать подобные приборы и на основе полупроводников р-типа, например Ge:Ga.

Полупроводник в рассматриваемых приборах сильно легирован (N_D) и частично компенсирован (N_A). Обычно концентрация акцепторов должна быть мала, примерно 10^{12} см^{-3} , и именно она определяет электрическое поле, как будет показано ниже. Легирование донорной примесью настолько сильное, что образуется примесная зона. Часть электронов захватываются акцепторами, заряжая их, при этом $N_A^- = N_A$ и возникают «пустые» заряженные доноры: $N_D^- = N_A$. Для GaAs, например, концентрация доноров в легированном слое $> 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ в i-слое.



При прямом смещении V , когда положительное напряжение приложено со стороны «изолятора», часть приложенного напряжения падает на блокирующем слое толщиной b , в котором (в идеализированном случае) заряды отсутствуют и электрическое поле постоянно. В легированном слое n -типа электроны движутся по примесной зоне к изолятору и нейтрализуют доноры в области аккумуляции электронов толщиной w в присутствии заряженных акцепторов N_A^- . Именно эта область поглощает излучение. Можно также считать, что как будто положительные заряды (заряженные доноры N_D^+) ушли (посредством прыжковой проводимости) к тыловому контакту. По этой причине в литературе область рядом с изолятором называется также «обедненной областью». Зонная диаграмма и распределение электрического поля показаны на рис. 21.12, б, в. Из-за блокирующего слоя носители на донорных уровнях в материале n -типа не могут течь в контакт по примесной зоне; они могут достичь контакта после возбуждения инфракрасным излучением в зону проводимости.

Рис. 21.12. а — структура ВІВ-детекторов. Сильнолегированные контактные слои (черные), легированный полупроводник (белый) и блокирующий (собственный) слой (серый). б — зонная диаграмма при небольшом прямом смещении. Закрашенная область представляет примесную зону. в — электрическое поле в структуре

Из уравнения Пуассона электрическое поле

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{e}{\varepsilon_s} N_A (w + x), \quad -w \leq x \leq 0, \quad (21.17a)$$

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{e}{\varepsilon_s} N_A w = \mathcal{E}_i, \quad 0 \leq x \leq b. \quad (21.17б)$$

Полное падение напряжения на блокирующем слое и в легированном полупроводнике

$$V = V_B + V_s. \quad (21.18)$$

Интегрирование полей дает

$$V_s = \frac{e}{\varepsilon_s} N_A \frac{w^2}{2}, \quad (21.19a)$$

$$V_b = \frac{e}{\varepsilon_s} N_A w b. \quad (21.19б)$$

Подставляя (21.19а,б) в (21.18), получаем ширину «обедненной» области

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s V}{e N_A} + b^2} - b. \quad (21.20)$$

Большая концентрация примеси позволяет использовать значительно более тонкие чувствительные слои, чем в обычных фоторезистивных детекторах, делая их менее восприимчивыми к высокому фону космической радиации. Рекомбинация в области обеднения незначительна. Моделирование характеристик детекторов приведено в работе [1216].

21.3. Фотодиоды

21.3.1. Введение. Принцип действия фотодиода заключается в межзонном поглощении света в обедненной области диода (или *i*-области *pin*-диода) и последующего разделения электронов и дырок электрическим полем. Существуют противоположные требования с точки зрения быстродействия (тонкая область обеднения) и квантовой эффективности (полное поглощение, достаточно толстая область обеднения). По этой причине лучше всего подходят полупроводники с высоким коэффициентом поглощения (рис. 21.13). На рис. 21.14 дано сравнение квантовой эффективности и обнаружительной способности D^* различных полупроводниковых детекторов.

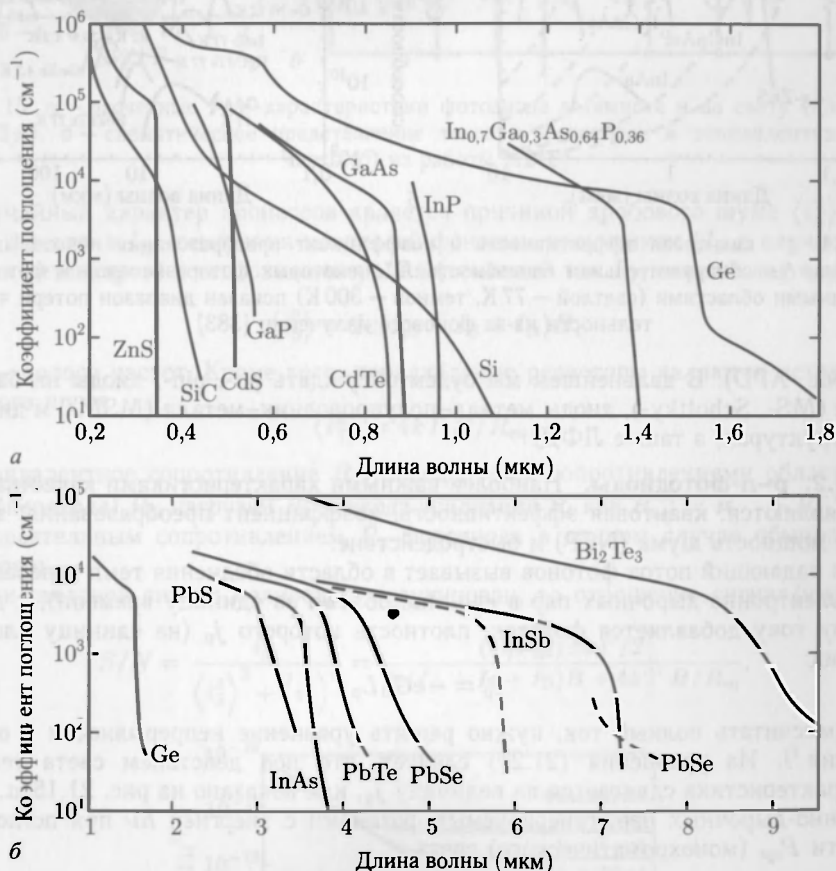


Рис. 21.13. Коэффициенты оптического поглощения различных полупроводниковых материалов, используемых для фотодетекторов в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах (а) и в среднем ИК-диапазоне (б). При комнатной температуре — сплошная линия, при $T = 77\text{ K}$ (штриховая) [1217]

Диод может работать без внешнего смещения (фотовольтаический режим) за счет встроенного поля. Увеличение быстродействия *p-n*-диода достигается при обратном смещении, которое увеличивает напряженность поля в обедненной области. Однако величина обратного смещения ограничивается напряжением пробоя. Работа вблизи напряжения пробоя используется в лавинных фотодиодах (ЛФД, avalanche

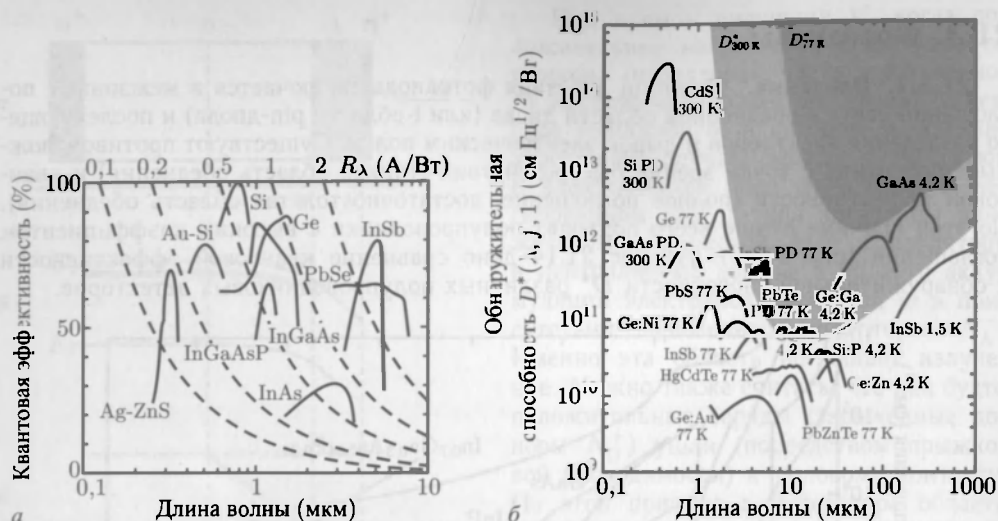


Рис. 21.14. *а* — квантовая эффективность и коэффициент преобразования некоторых фотодетекторов. *б* — обнаружительная способность D^* некоторых фоторезисторов и фотодиодов. Затемненными областями (светлой — 77 К, темной — 300 К) показан диапазон потери чувствительности из-за фонового излучения [383]

photodiode, APD). В дальнейшем мы будем обсуждать рп-, pin-, диоды на барьерах Шоттки (MS-, Schottky-), диоды металл–полупроводник–металл (MSM-) и диоды на гетероструктурах, а также ЛФД.

21.3.2. р-п-фотодиоды. Наиболее важными характеристиками качества фотодиодов являются: квантовая эффективность, коэффициент преобразования, эквивалентная мощность шума (NEP) и быстродействие.

Если падающий поток фотонов вызывает в области обеднения темп генерации G_0 (число электронно-дырочных пар в единице объема за единицу времени), к диффузионному току добавляется фототок, плотность которого j_p (на единицу площади) имеет вид:

$$j_p = -eG_0L_p. \quad (21.21)$$

Чтобы рассчитать полный ток, нужно решить уравнение непрерывности в области обеднения¹⁾. Из уравнения (21.21) следует, что под действием света темновая I - V -характеристика сдвигается на величину j_p , как показано на рис. 21.15, *а*. Число электронно-дырочных пар, генерируемых фотонами с энергией $h\nu$ при поглощении мощности P_{opt} (монохроматического) света

$$\eta = \frac{I_{\text{ph}}/e}{P_{\text{opt}}/(h\nu)}, \quad (21.22)$$

где $I_{\text{ph}} = Aj_{\text{ph}}$ — фотогенерированный ток с поверхности A . Квантовая эффективность фотодиода определяется (для монохроматического излучения) как:

$$R_\lambda = \frac{I_{\text{ph}}}{I_{\text{opt}}} = \frac{e}{h\nu} \eta \approx \frac{\lambda}{1,24 \text{ мкм}} \eta. \quad (21.23)$$

¹⁾ Вывод приводится в 21.3.3. Уравнение (21.21) получено из (21.32), в пренебрежении толщиной w и при $\alpha L_p \ll 1$.

Если свет модулирован по интенсивности, P_{opt} надо заменить на $mP_{\text{opt}}/\sqrt{2}$. Эквивалентная схема фотодиода с источниками шумов показана на рис. 21.15, б.

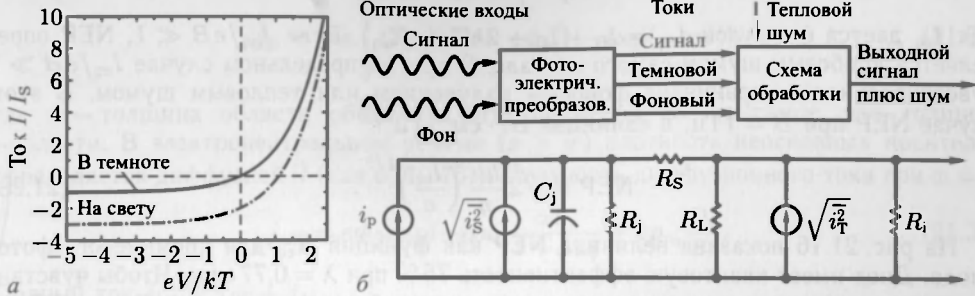


Рис. 21.15. а — расчетные I - V -характеристики фотодиода в темноте и на свету (для случая $j_p = -2j_s$). б — схематическое представление токов в фотодиоде и эквивалентная схема. Часть (б) из работы [1218]

Случайный характер процессов является причиной дробового шума $\langle i_S^2 \rangle$. Кроме самого фототока I_{ph} , генерация носителей фоновым излучением (I_B в случае инфракрасных детекторов) и тепловая генерация (темновой ток I_D) дают вклад в дробовой шум:

$$\langle i_S^2 \rangle = 2e(I_{ph} + I_B + I_D)B, \quad (21.24)$$

где B — полоса частот. Кроме того, параллельные резисторы являются источниками теплового шума

$$\langle i_T^2 \rangle = 4kT B / R_{eq}. \quad (21.25)$$

Эквивалентное сопротивление R_{eq} определяется сопротивлениями области обеднения (перехода) R_j , нагрузки R_L и входа усилителя R_i как $R_{eq}^{-1} = R_j^{-1} + R_L^{-1} + R_i^{-1}$. Последовательным сопротивлением R_s фотодиода в данном случае обычно можно пренебречь.

Если световой сигнал полностью модулирован, то отношение сигнал/шум фотодиода:

$$S/N = \frac{i_{ph}^2}{\langle i_S^2 \rangle + \langle i_T^2 \rangle} = \frac{(\eta P_{opt}/h\nu)^2/2}{2e(I_{ph} + I_B + I_D)B + 4kT B / R_{eq}}. \quad (21.26)$$

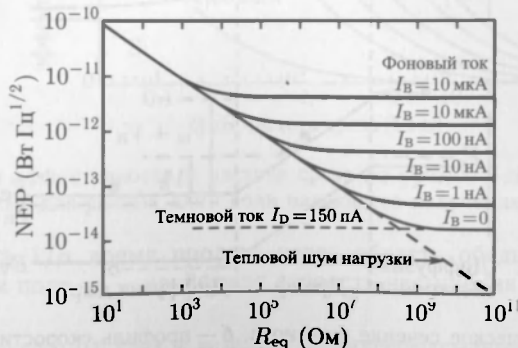


Рис. 21.16. NEP в зависимости от величины сопротивления R_{eq} для Si-фотодиода. Из работы [1218]

Отсюда NEP

$$\text{NEP} = \frac{2h\nu B}{\eta} \left[1 + \left(1 + \frac{I_{\text{eq}}}{eB} \right)^{1/2} \right]. \quad (21.27)$$

Ток I_{eq} дается формулой $I_{\text{eq}} = I_B + I_D + 2kT/(eR_{\text{eq}})$. Если $I_{\text{eq}}/eB \ll 1$, NEP определяется дробовым шумом самого сигнала. В другом предельном случае $I_{\text{eq}}/eB \gg 1$ чувствительность ограничена фоновым излучением или тепловым шумом. В этом случае NEP при $B = 1$ Гц, в единицах Вт · см² · Гц^{1/2}

$$\text{NEP} = \sqrt{2} \frac{h\nu}{\eta} \left(\frac{I_{\text{eq}}}{e} \right)^{1/2}. \quad (21.28)$$

На рис. 21.16 показана величина NEP как функция R_{eq} для кремниевого фото диода. Диод имеет квантовую эффективность 75% при $\lambda = 0,77$ мкм. Чтобы чувствительность ограничивалась темновым током, нужна большая величина $R_{\text{eq}} \sim 1$ ГОм.

21.3.3. pin-фотодиоды. Область обеднения в р-р-диоде относительно тонкая, так что падающий свет поглощается не полностью. Почти полного поглощения света можно добиться при использовании толстого поглощающего слоя с собственной проводимостью. В области собственной проводимости поле постоянно или слабо меняется (рис. 20.65). Скорость генерации на единицу площади экспоненциально уменьшается, следуя закону Бугера–Ламберта–Бэра (9.8), как показано на рис. 21.17, а:

$$G(x) = G_0 \exp(-\alpha x). \quad (21.29)$$

Начальная скорость генерации $G_0 = \Phi_0 \alpha$ определяется потоком фотонов, падающих на единицу площади — Φ_0 , и коэффициентом отражения поверхности R : $\Phi_0 = P_{\text{opt}}(1 - R)/(Ah\nu)$.

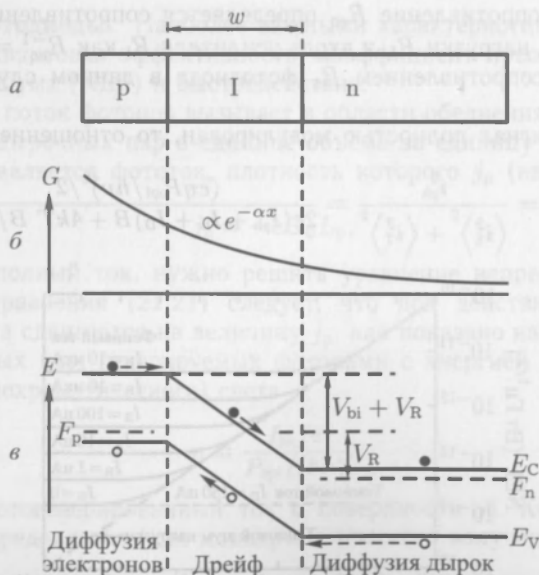


Рис. 21.17. а — схематическое сечение pin-диода, б — профиль скорости генерации носителей, обусловленный поглощением света и в — схематическая зонная структура при обратном смещении. Показана генерация трех электронно-дырочных пар и направления дрейфа (сплошные стрелки) и диффузии (штриховые стрелки)

Все эти носители дают вклад в дрейфовый ток i -области (если рекомбинация в области обеднения пренебрежимо мала). Дрейфовый ток электронов

$$j_{dr} = -e \int_0^w G(x) dx = e\Phi_0[1 - \exp(-\alpha w)], \quad (21.30)$$

где w — толщина области обеднения, что примерно то же самое, что толщина i -области. В электронейтральном объеме ($x > w$) плотность неосновных носителей определяется диффузией¹⁾ (как в (10.75)). Плотность диффузионного тока при $x = w$

$$j_{diff} = e\Phi_0 \exp(-\alpha w) \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_n} + e p_{n0} \frac{D_p}{L_p}. \quad (21.31)$$

Полный ток $j_{tot} = j_{diff} + j_{dr}$

$$j_{tot} = e\Phi_0 \left[1 - \frac{\exp(-\alpha w)}{1 + \alpha L_p} \right] + e p_{n0} \frac{D_p}{L_p}. \quad (21.32)$$

Первая часть обусловлена фототоком, вторая определяется диффузионным током, как и в p - n -диоде. Обычно второй частью можно пренебречь по сравнению с первой. Квантовая эффективность

$$\eta = \frac{j_{tot}/e}{P_{opt}/h\nu} = (1 - R) \left[1 - \frac{\exp(-\alpha w)}{1 + \alpha L_n} \right]. \quad (21.33)$$

Чтобы квантовая эффективность была высокой, необходим низкий коэффициент отражения и большой коэффициент поглощения ($\alpha w \gg 1$).

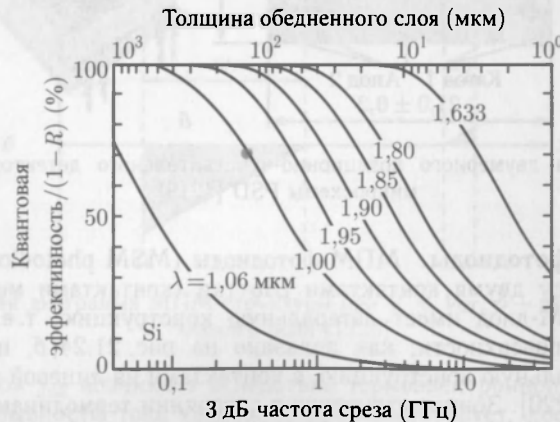


Рис. 21.18. Квантовая эффективность и частота среза по уровню 3 дБ Si pin-диода при $T = 300$ К для разных длин волн падающего излучения [1218]

Однако при $w \gg 1/\alpha$ время пролета через область обеднения $t_r \approx w/v_s$ (при достаточно большом поле, v_s — дрейфовая скорость насыщения) становится слишком

¹⁾ На краях обедненного (i), слоя $x = w$, все фотогенерированные в нем носители «мгновенно» выносятся дрейфом в легированных областях, поэтому не увеличивают плотность неосновных носителей на этих границах, что и оправдывает возможность использования формулы (10.75).

большим. Частота среза $f_{3\text{дБ}}$ по уровню 3 дБ (рис. 21.18):

$$f_{3\text{дБ}} \cong \frac{2,4}{2\pi \tau_r} \cong \frac{0,4v_s}{w}. \quad (21.34)$$

Отсюда видно противоречие между квантовой эффективностью и быстродействием рpn-диода (рис. 21.18). Выбор величины $w \cong 1/\alpha$ является хорошим компромиссом.

21.3.4. Позиционно-чувствительный детектор. В позиционно-чувствительном детекторе (position-sensing detector, PSD) два электрода расположены на противоположных краях фотодетектора. Величина выходного тока линейно зависит от положения светового луча между электродами по аналогии с делителем напряжения. Если сделаны две пары электродов, одна — на лицевой, а другая — на тыльной стороне детектора в ортогональных направлениях (рис. 21.19, а), положение светового луча можно определять по обоим x и y направлениям.

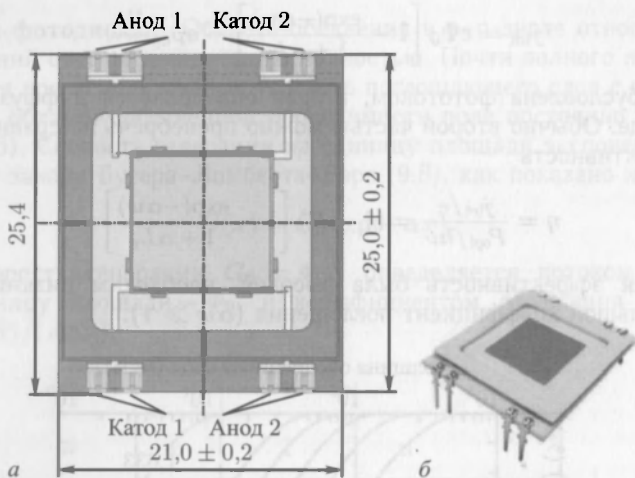


Рис. 21.19. а — схема двумерного позиционно-чувствительного детектора (PSD), б — фото микросхемы PSD [1219]

21.3.5. МПМ-фотодиоды. МПМ-фотодиоды (MSM photodiode) состоят из полупроводника между двумя контактами Шоттки (контактами металл-полупроводник). Обычно МПМ-диод имеет латеральную конструкцию, т.е. контакты расположены на одной поверхности, как показано на рис. 21.24, б, но мы для начала рассмотрим вертикальную конструкцию, с контактами на лицевой и тыльной стороне полупроводника [1220]. Зонная структура в состоянии термодинамического равновесия показана на рис. 21.20.

В общем случае рассматриваются два разных металла с барьерами разной высоты ϕ_{n1} , ϕ_{n2} и встроенными напряжениями разной величины V_{D1} , V_{D2} . Если к МПМ-диоду приложено напряжение, один из переходов смещается в прямом направлении, а другой — в обратном. На рис. 21.21 мы полагаем, что приложенное напряжение смещает первый контакт в обратном направлении, т.е. положительный полюс на правом контакте. Приложенное напряжение V делится между двумя контактами, причем большая часть падения напряжения будет приходиться на обратно-смещенный контакт (в данном случае $V_1 > V_2$)

$$V = V_1 + V_2. \quad (21.35)$$

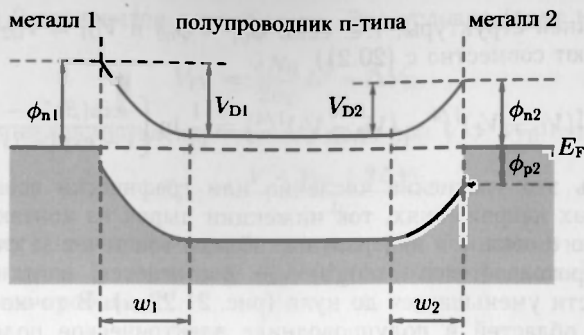


Рис. 21.20. Зонная диаграмма структуры металл–полупроводник–металл (МПП) с полупроводником p-типа в состоянии теплового равновесия. В общем случае различие материалов контактов дает отличие высоты барьеров и толщин обедненных слоев [1220]

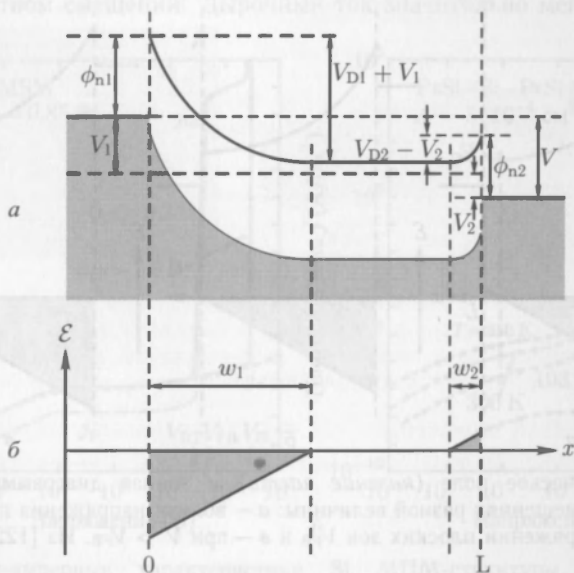


Рис. 21.21. а — зонная диаграмма МПП-структуры при $V < V_{RT}$, б — распределение электрического поля [1220]

Электронный ток j_{n2} возникает вследствие термоэлектронной эмиссии в контакте 2. Из-за непрерывности тока (рекомбинация отсутствует, поскольку мы инжектируем основные носители заряда) точно такой же электронный ток течет через контакт 1, т. е.

$$j_{n1} = j_{n2}. \quad (21.36)$$

Обратный ток контакта 1 выражается формулой

$$j_{n1} = A_n^* T^2 \exp(-\beta \phi_{n1}) \exp(\beta \Delta \phi_{n1}) [1 - \exp(-\beta V_1)], \quad (21.37)$$

где $\Delta \phi_{n1}$ — уменьшение высоты барьера, обусловленное эффектом Шоттки (см. 20.2.3 и (20.21)). Прямой ток контакта 2 есть

$$j_{n2} = -A_n^* T^2 \exp(-\beta \phi_{n2}) \exp(\beta \Delta \phi_{n2}) [1 - \exp(\beta V_2)]. \quad (21.38)$$

Для симметричной структуры, т.е. если $\phi_{n1} = \phi_{n2}$ и $V_{D1} = V_{D2} = V_D$, уравнения (21.36)–(21.38) дают совместно с (20.21)

$$\left(\frac{e^3 N_D}{8\pi^2 \epsilon_s^3} \right)^{1/4} [(V_D + V_1)^{1/4} - (V_D - V_2)^{1/4}] = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{\exp(\beta V_2) - 1}{1 - \exp(-\beta V_1)} \right]. \quad (21.39)$$

Можно решить это уравнение численно или графически совместно с (21.35). Сначала, при малых напряжениях, ток инжекции дырок из контакта 2 значительно меньше электронного тока, а в нейтральном объеме ток течет за счет диффузии.

Напряжение прокола (reach-through) V_{RT} достигается, когда ширина электро-нейтральной области уменьшается до нуля (рис. 21.22, а). В точке соприкосновения двух обедненных областей в полупроводнике электрическое поле проходит через ноль и затем меняет знак. При некотором большем напряжении (V_{FB}) у контакта 2 выполняется условие плоских зон, т.е. электрическое поле равно нулю на контакте 2 (рис. 21.22, б). При еще большем напряжении (V_B) происходит пробой.

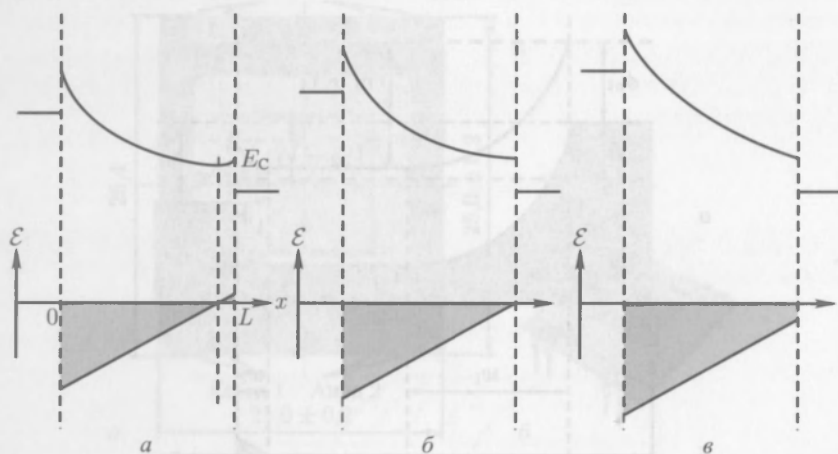


Рис. 21.22. Электрическое поле (нижние части) и зонная диаграмма (верхние части) в МПМ-диоде при смещениях разной величины: а — вблизи напряжения прокола V_{RT} , б — при напряжении плоских зон V_{FB} и в — при $V > V_{FB}$. Из [1220]

При $V = V_{RT}$ имеем:

$$w_1 = \left[\frac{2\epsilon_s}{eN_D} (V_1 + V_{D1}) \right]^{1/2}, \quad (21.40a)$$

$$w_2 = \left[\frac{2\epsilon_s}{eN_D} (V_{D2} - V_2) \right]^{1/2}, \quad (21.40б)$$

$$L = w_1 + w_2, \quad (21.40в)$$

и, следовательно, (учитывая (21.35))

$$V_{RT} = \frac{eN_D}{2\epsilon_s} L^2 - L \left[\frac{2eN_D}{\epsilon_s} (V_{D2} - V_2) \right] - \Delta V_D, \quad (21.41)$$

где $\Delta V_D = (V_{D1} - V_{D2})$ равно нулю для симметричной МПМ-структуры. При достижении прокола и после него электрическое поле от 0 до L в полупроводнике изменяется линейно. Точка нулевого электрического поля сдвигается к контакту 2. При напряжении плоских зон эта точка достигает контакта 2 и ширина обедненной

области контакта 2 становится равной нулю. Это условие (пока нет пробоя) приводит к

$$V_{FB} = \frac{eN_D}{2\epsilon_s} L^2 - \Delta V_D. \quad (21.42)$$

Максимальная величина электрического поля при $V > V_{FB}$ будет у контакта 1:

$$\mathcal{E}_{m1} = \frac{V + V_{FB} + 2\Delta V_D}{L}. \quad (21.43)$$

Если поле достигнет критической для ударной ионизации величины E_B (это произойдет у контакта 1, поскольку поле здесь самое большое), диод пробьется. Отсюда напряжение пробоя

$$V_B \approx \mathcal{E}_B L - V_{FB} - 2\Delta V_D. \quad (21.44)$$

Вольт-амперная характеристика Si МПМ-структуры приведена на рис. 21.23. При малых напряжениях течет только небольшой ток, поскольку один из контактов находится при обратном смещении. Дырочный ток значительно меньше электронного.

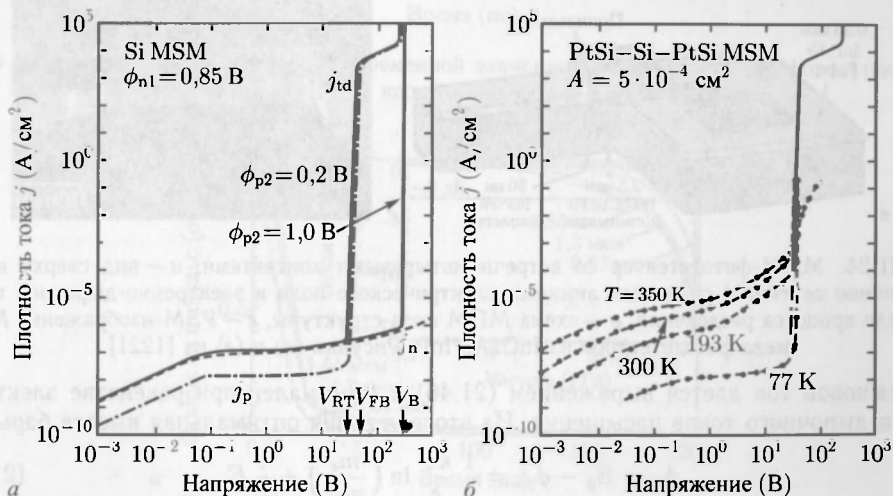


Рис. 21.23. Вольт-амперные характеристики Si МПМ-структуры, $N_D = 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $L = 12 \text{ мкм}$ (тонкая полированная пластина ориентации $\langle 111 \rangle$). а — теоретическая зависимость для $\phi_{n1} = 0,85 \text{ В}$ и двух разных величин ϕ_{p2} при $T = 300 \text{ К}$. Суммарный ток (сплошная линия), электронный ток (пунктир) и дырочный ток (штрихпунктирная линия). б — экспериментальные данные МПМ-структуры PtSi-Si-PtSi (площадь контакта: $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$) при четырех, как указано, разных температурах (для $\phi_{p2} \approx 0,2 \text{ В}$). Пунктирные линии проведены для наглядности, сплошная линия — теоретическая зависимость в области сильного тока из рисунка (а). Эксперимент для $\phi_{p2} \approx 0,2 \text{ В}$ [1220]

Только продиффундировавшие через электронейтральную область дырки дают вклад в дырочный ток. После прокола барьер $\phi_{p2} + V_{D2} - V_2$ для инжекции дырок резко уменьшается, что ведет к сильному увеличению инжекции дырок. После напряжения плоских зон дырочный ток растет незначительно, поскольку дальнейшее уменьшение высоты барьера происходит только за счет эффекта Шоттки. Для сильных полей ($V > V_{FB}$, но до пробоя) ток дырок равен

$$j_{p1} = A_p^* T^2 \exp(-\beta \phi_{p2}) \exp(\beta \Delta \phi_{p2}) = j_{ps} \exp(\beta \Delta \phi_{p2}), \quad (21.45)$$

а полный ток

$$j = j_{n,s} \exp(\beta \Delta \phi_{n1}) + j_{p,s} \exp(\beta \Delta \phi_{p2}), \quad (21.46)$$

где $j_{n,s} = A^* T^2 \exp(\beta \phi_{n1})$ и $j_{p,s} = A^* T^2 \exp(\beta \phi_{p2})$.

В МПМ-фотодетекторе металлические контакты на поверхности полупроводника обычно имеют встречно-штыревую форму (рис. 21.24). Эти контакты экранируют некоторую часть активной площади от фотонов. Увеличить квантовую эффективность можно, используя полупрозрачные контакты, например ZnO или ITO, и антиотражающие (AR) покрытие.

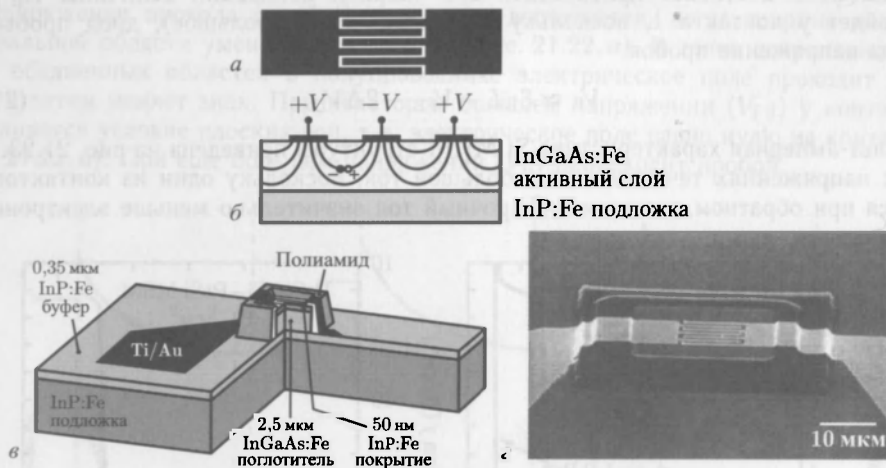


Рис. 21.24. МПМ-фотодетектор со встречно-штыревыми контактами: а — вид сверху и б — поперечное сечение с силовыми линиями электрического поля и электронно-дырочной парой в начале процесса разделения. в — схема МПМ меза-структуры, г — РЭМ-изображение МПМ меза-фотодетектора из InGaAs/InP. Рисунки (в) и (г) из [1221]

Темновой ток дается выражением (21.46) и минимален при равенстве электронного и дырочного токов насыщения. Из этого условия оптимальная высота барьера

$$\phi_n = E_g - \phi_{ph} = \frac{1}{2} \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{m_e}{m_{hh}} \right) + \frac{1}{2} E_g \quad (21.47)$$

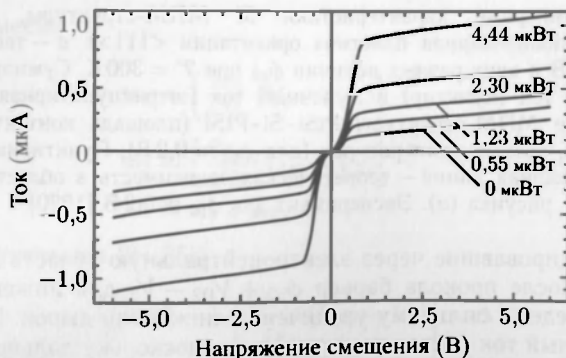


Рис. 21.25. Статические вольт-амперные характеристики МПМ фотодетектора из InGaAs/InP (InP:Fe/InGaAs:Fe/InP:Fe, межэлектродное расстояние 1 мкм, $\lambda = 1,3$ мкм) в темноте (0 мкВт) и при разных уровнях освещения [1221]

находится вблизи середины запрещенной зоны. Для детектора из InP с оптимальной высотой барьера $\phi_n = 0,645$ эВ ожидаемая плотность темнового тока $0,36$ пА/см² при напряженности поля 10 В/мкм. При отклонении высоты барьера ток увеличивается экспоненциально. Вольт-амперные характеристики в темноте и при разных уровнях освещения МПМ-фотодетектора из InGaAs:Fe показаны на рис. 21.25.



Рис. 21.26. Результаты моделирования временной зависимости отклика МПМ-фотодетектора на основе InGaAs:Fe на короткий световой импульс [1221]

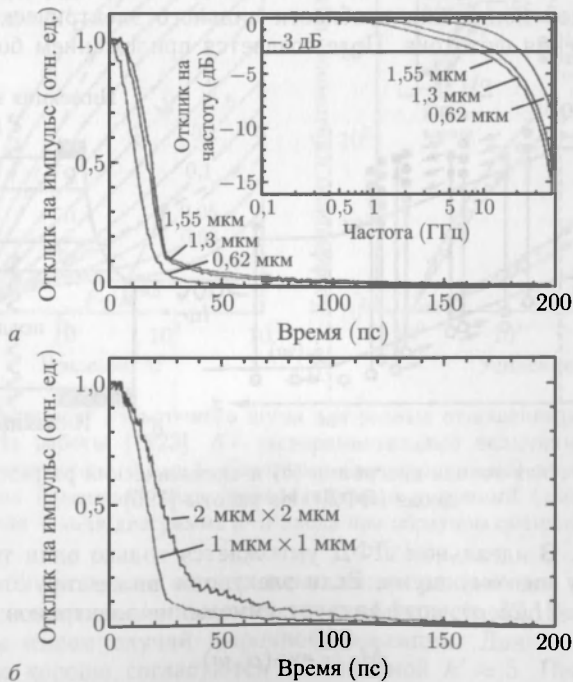


Рис. 21.27. а — экспериментальные временные зависимости отклика МПМ-фотодетектора на основе InGaAs:Fe на короткий световой импульс для трех разных длин волн; на вставке показана частотная зависимость отклика в Фурье-представлении. б — отклики МПМ-детекторов с двумя разными размерами электродов и промежутков (1 и 2 мкм соответственно), толщина слоя InGaAs 2 мкм, $\lambda = 1,3$ мкм и напряжение смещения 10 В [1221]

Время отклика МПМ-фотодетектора зависит от времени дрейфа носителей, т. е. времени, за которое созданные светом электроны и дырки достигнут соответствующего контакта. На рис. 21.26 приведены результаты моделирования времени отклика МПМ-детектора. Ток содержит две компоненты, одна из которых, быстрая, обусловлена электронами, а медленная обусловлена дырками, имеющими меньшую подвижность и меньшую дрейфовую скорость насыщения. Подобные зависимости обнаружены экспериментально (рис. 21.27, а). При более длинноволновом освещении детектор работает медленнее, поскольку свет проникает глубже и носители заряда должны преодолевать более длинный путь к контактам (см. схему на рис. 21.24, б). Важную роль играет величина межэлектродного промежутка; при меньшем промежутке обеспечивается более быстрый сбор носителей (рис. 21.27, б). В работе [1222] продемонстрирована ширина полосы 300 ГГц, ограниченная RC-постоянной, на детекторе из LT-GaAs¹⁾ на подложке из GaAs. Встречно-штыревая структура электродов имела характеристические размеры электрод/промежуток 100 нм/100 нм. Сообщалось о ширине полосы 510 ГГц (ширина импульса 0,87 пс) детектора на LT-GaAs с электродной структурой характерных размеров 300 нм/300 нм, что быстрее собственного времени пролета (1,1 пс) и не ограничено RC-постоянной (ширина RC-импульса 0,52 пс), в силу весьма малого времени рекомбинации (оценочно 0,2 пс).

21.3.6. Лавинные фотодиоды. В лавинном фотодиоде (ЛФД, avalanche photodiode, APD) внутреннее усиление, происходящее за счет умножения носителей посредством ударной ионизации в области сильного электрического поля, используется для увеличения фототока. Поле создается приложением большого обратного

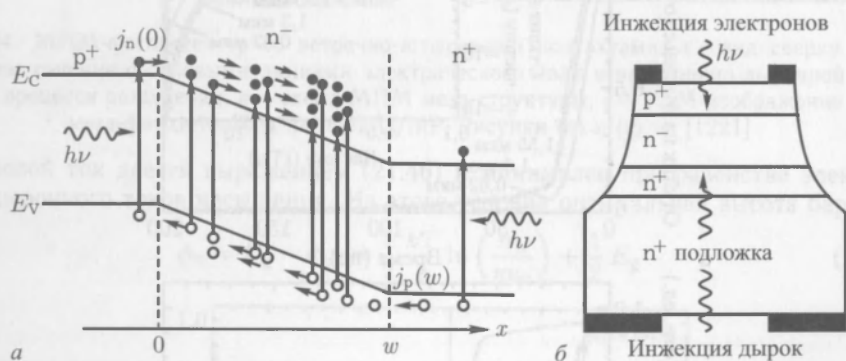


Рис. 21.28. Схематическая зонная диаграмма (а) и схематический разрез (б) лавинного фотодиода (ЛФД). Из работы [795]

смещения к диоду. В идеальном ЛФД умножается только один тип носителей, что приводит к самому низкому шуму. Если электроны инжектируются в область поля в точке $x = 0$ (рис. 21.28, а), коэффициент умножения электронов (при $\alpha_p = 0$)

$$M_n = \exp(\alpha_n w). \quad (21.48)$$

Обычно оба типа носителей подвержены умножению. Если коэффициенты ударной ионизации электронов и дырок одинаковы ($\alpha_n = \alpha_p = \alpha$), коэффициент

¹⁾ LT: рост при *низкой температуре*, т. е. содержит много дефектов, что уменьшает время жизни носителей.

умножения электронов и дырок M дается выражением

$$M = \frac{1}{1 - \alpha w}. \quad (21.49)$$

Среднеквадратичная величина токового шума такая же, как и в случае p - n -диода (21.23), только теперь добавляется усиление M

$$\langle i_S^2 \rangle = 2e(I_{ph} + I_B + I_D) \langle M^2 \rangle B. \quad (21.50)$$

Множитель $\langle M^2 \rangle$ можно переписать как $\langle M \rangle^2 F(M)$, где $F(M) = \langle M^2 \rangle / \langle M \rangle^2$ — коэффициент избыточного шума, который описывает дополнительный шум, вносимый случайным характером ударной ионизации. Для умножения, начатого с инжекции электрона,

$$F(M) = kM + (1 - k) \left(2 - \frac{1}{M} \right), \quad (21.51)$$

где $k = \alpha_p / \alpha_n$. Для умножения, начинающегося с инжекции дырки в (21.50) величина k заменяется величиной $k' = \alpha_n / \alpha_p$. На рис. 21.29, а показана зависимость коэффициента избыточного шума от среднего коэффициента умножения для разных величин k и k' .

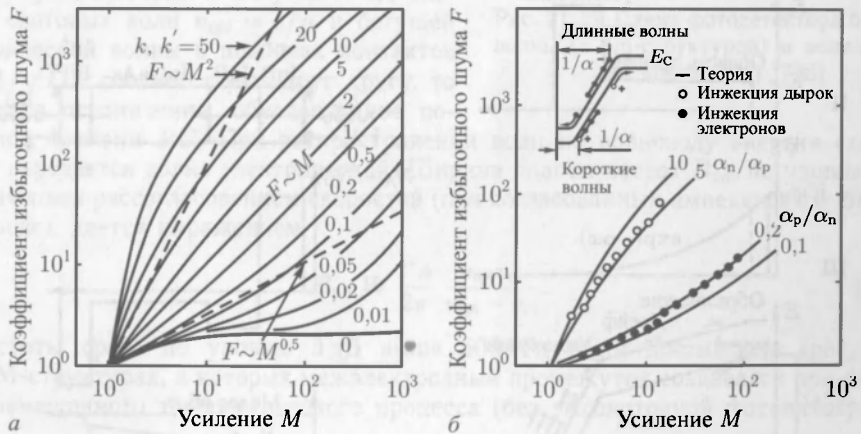


Рис. 21.29. а — коэффициент избыточного шума для разных отношений коэффициентов ионизации k или k' . Из работы [1223]. б — экспериментальные величины F , измеренные на Si ЛФД для первичного тока 0,1 мкА. Светлыми (закрашенными) кружками представлены данные для коротких (длинных) волн [первоначальный дырочный (электронный) ток]. На вставке схематическая зонная диаграмма p - n -диода при обратном смещении. Из работы [1224]

На рис. 21.29, б приведены экспериментальные данные для Si ЛФД. Для коротких длин волн поглощение происходит преимущественно вблизи поверхности (p -область), и мы имеем случай дырочной инжекции. Данные по коэффициенту избыточного шума хорошо согласуются с величиной $k' \approx 5$. При больших длинах волн экспериментальные данные для электронной инжекции хорошо согласуются при $k \approx 0,2 = 1/k'$.

При полностью модулированном сигнале отношение сигнал/шум

$$S/N = \frac{(e\eta P_{opt}/h\nu)^2/2}{2e(I_{ph} + I_B + I_D)F(M)B + 4kTB/(R_{eq}M^2)}. \quad (21.52)$$

Если отношение S/N ограничено тепловым шумом, применение лавинного умножения дает существенное улучшение.

Известна специальная конструкция ЛФД, называемая твердотельным умножителем. В структуре такого прибора области поглощения и умножения разделены (separate absorption and amplification, SAM structure). Свет поглощается в области слабого поля. Носители одного типа доставляются дрейфовым полем \mathcal{E}_d в область умножения, где есть большое поле \mathcal{E}_m и происходит умножение. На рис. 21.30, а показан ЛФД с SAM структурой на гомогенном полупроводнике. Области с разной величиной электрического поля создаются специальным профилем легирования¹⁾.

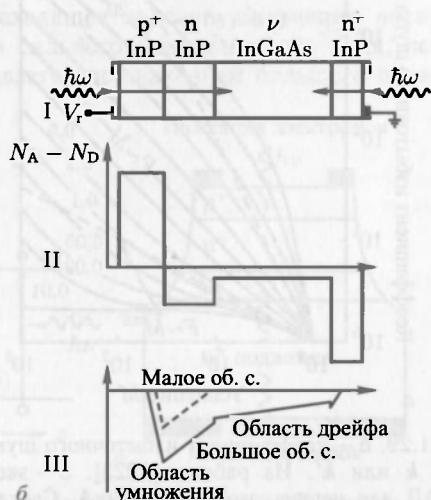


Рис. 21.30. а — гомогенный ЛФД с SAM структурой: профиль легирования (i), электрическое поле (ii), плотность потока фотонов или скорость генерации электронно-дырочных пар (iii) и схематическая зонная диаграмма с движением носителей заряда при обратном смещении V_r (iv). Умножение происходит при $\alpha_n \gg \alpha_p$. Из работы [183]. б — схема SAM-ЛФД на гетероструктуре InP/InGaAs (i), профиль легирования (ii) и электрическое поле при малом (пунктир) и большом (сплошная) обратном смещении V_r (iii). Из работы [795]

В π -р- π -структуре возникают области с постоянными полями малой и большой величины.

В случае SAM-ЛФД на гетероструктуре (рис. 21.30, б) поглощение света (с достаточно большой длиной волны, с энергией фотона меньше ширины запрещенной

¹⁾ Используя уравнение Пуассона $\partial(\epsilon_s(x)\mathcal{E}(x))/\partial x = \rho(x)$.

зоны InP) происходит только в слое InGaAs. Таким образом, свет не поглощается в области умножения при освещении с любой стороны и реакция прибора одинакова при фронтальной и тыловой засветке.

21.3.7. Фотодетекторы бегущей волны. В стандартных фотодетекторах существует противоречие между толщиной поглощающего слоя и быстродействием. В фотодетекторе бегущей волны (traveling-wave photodetector) поглощение света происходит в волноводе достаточной длины, так что весь падающий свет поглощается. Полное поглощение достигается («длинный» волновод), если $L \gg (G\alpha)^{-1}$, где α — коэффициент поглощения и $G \leq 1$ — коэффициент оптического сужения, геометрическое перекрытие оптической моды с поперечным сечением поглощающей среды (см. также 22.4.4).

Электрические контакты располагаются вдоль волновода либо по бокам (копланарный вариант, рис. 21.31, а), либо сверху и снизу (рис. 21.31, б). В силу того, что скорости световых волн $v_{\text{opt}} = c/n$ и бегущей электрической волны в полосках контактов $v_{\text{el}} \approx 1/\sqrt{LC}$ соответствуют друг другу, то снимается ограничение, обусловленное постоянной времени RC . При распространении волн по волноводу энергия световой волны передается волне электрической. Ширина полосы частот B_{vm} по уровню 3дБ, ограниченная рассогласованием скоростей (при согласованных импедансах и длинном волноводе), дается выражением

$$B_{\text{vm}} = \frac{G\alpha}{2\pi} \frac{v_{\text{opt}} v_{\text{el}}}{v_{\text{opt}} - v_{\text{el}}}. \quad (21.53)$$

Частоты среза по уровню 3дБ выше 500 ГГц были достигнуты (рис. 21.33) в МПМ-структурах, в которых межэлектродный промежуток создавался при помощи самосовмещенного технологического процесса (без высокоточной фотолитографии),

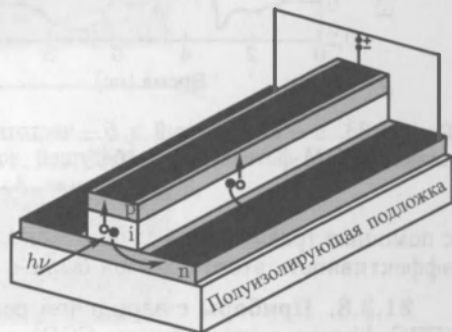


Рис. 21.31. Схема фотодетектора бегущей волны (с рип-структурой) и копланарными контактами [795]

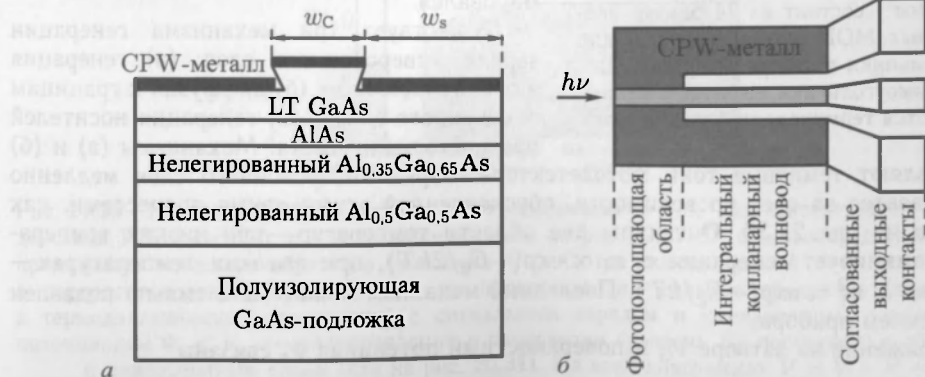


Рис. 21.32. Схема МПМ фотодетектора бегущей волны: а — поперечное сечение и б — вид в плане [1227]

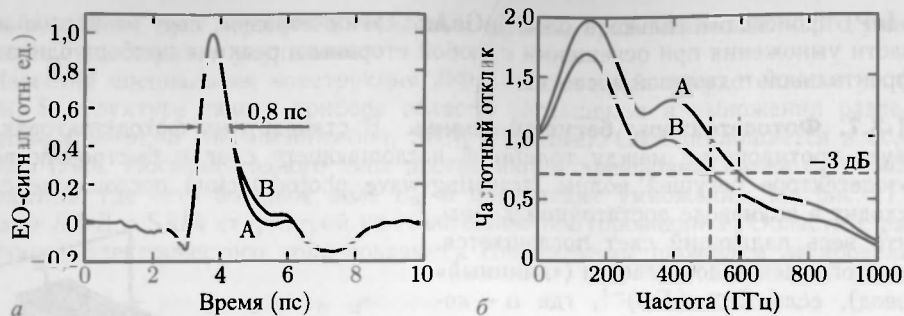


Рис. 21.33. *а* — импульсный и *б* — частотный отклики (Фурье-представление временного отклика) МПМ-фотодетектора бегущей волны (смещение 5 В) при разных интенсивностях освещения, А: 1 мВт, В: 2,2 мВт [1227]

с помощью травления на глубину несколько сотен нанометров (рис. 21.32). Квантовая эффективность этого прибора была $\sim 8,1\%$.

21.3.8. Приборы с зарядовой связью. Концепция прибора с зарядовой связью (ПЗС, charge coupled device, CCD) как массива соединенных фотодетекторов, служащих приемником изображения, была предложена Бойлом и Смитом (W.S. Boyle, G.E. Smith) [1225] (рис. 21.34). Подробно можно найти в [1226].

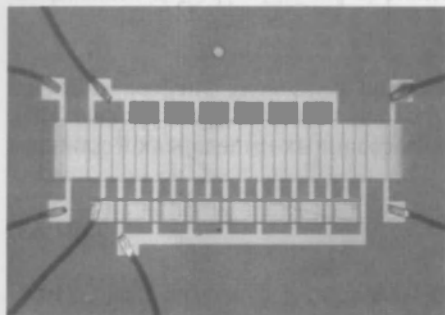


Рис. 21.34. Первый 8-битный прибор с зарядовой связью (1970). Чип (размер: $1,5 \times 2,5 \text{ мм}^2$) состоит из 24 близко расположенных МОП-конденсаторов (узкие прямоугольники в центре решетки). Широкие прямоугольники на концах решетки являются терминалами ввода-вывода

представляют темновые токи фотодетектора. Заряд инверсионного слоя медленно накапливается за счет проводимости, обусловленной этими двумя процессами, как показано на рис. 21.36. Очевидны две области температур — при низких температурах доминирует генерация $\propto n_i \propto \exp(-E_g/2kT)$, при высоких температурах — диффузия $\propto n^2 \propto \exp(-E_g/kT)$. Последний механизм может быть сильно подавлен охлаждением прибора.

Напряжение на затворе V_G и поверхностный потенциал Ψ_s связаны

$$V_G - V_{FB} = V_i + \Psi_s = \frac{eN_A w}{C_i} + \frac{eN_A w^2}{2\epsilon_s}, \quad (21.54)$$

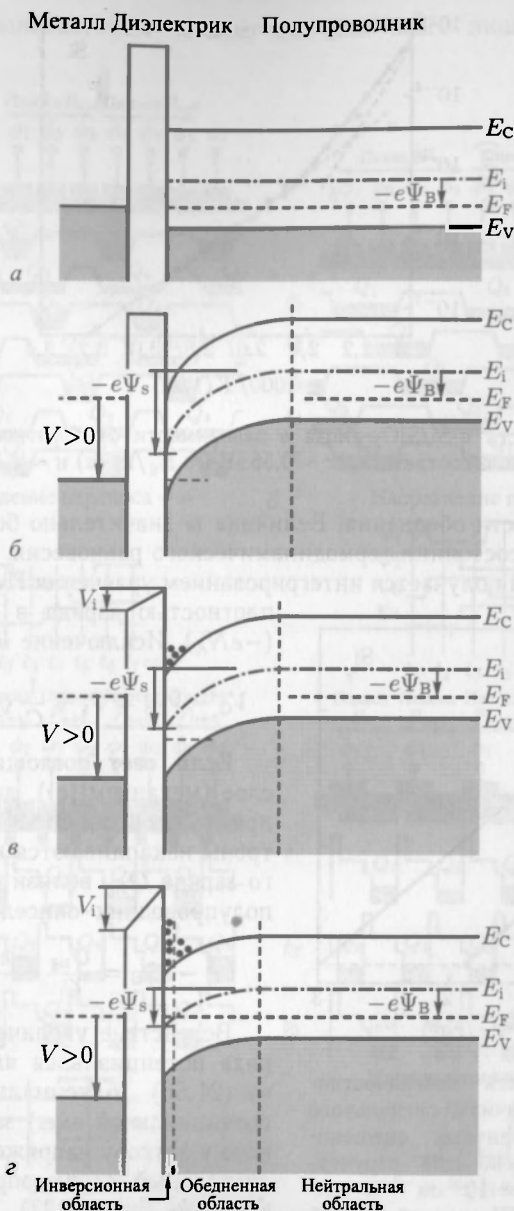


Рис. 21.35. Идеальный МДП-диод с полупроводником р-типа как фотодетектор (принцип действия ПЗС-пикселя). *а* — без смещения (как на рис. 20.27, *б*). *б* — непосредственно после приложения внешнего обратного смещения $V > 0$, где поверхностный потенциал $\psi_s = V$, а перераспределения зарядов¹⁾ еще не произошло. *в* — сильное обеднение (все еще не в термодинамическом равновесии) с сигнальным зарядом и уменьшенным поверхностным потенциалом $\psi_s < V$. *г* — полупроводник в равновесии (уровень E_F постоянен) с обеднением и инверсионным слоем (как на рис. 20.31). На всех диаграммах $V = V - V_i + \psi_s$.

¹⁾ неосновных носителей — Прим. перев.

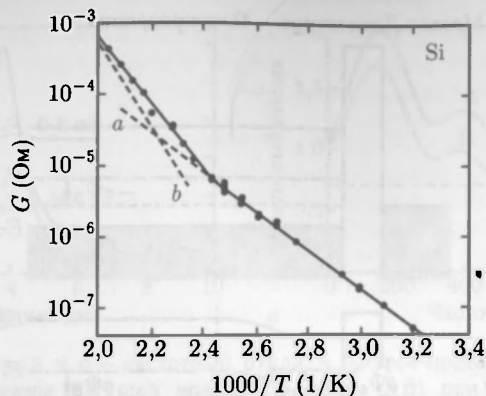


Рис. 21.36. Проводимость p-Si/SiO₂-диода в зависимости от обратной температуры ($1/T$). Наклон пунктирных линий соответствует $\sim 0,56$ эВ ($\approx E_g/2$) (a) и $\sim 1,17$ эВ ($\approx E_g$) (b) [1228]

где w — ширина области обеднения. Величина w значительно больше ширины области обеднения w_m в состоянии термодинамического равновесия. Первый член суммы есть $|Q_s|/C_i$, а второй получается интегрированием уравнения Пуассона с постоянной плотностью заряда в обедненной области ($-eN_A$). Исключение w дает

$$V_G - V_{FB} = \psi_s + \frac{1}{C} \sqrt{2e\epsilon_s N_A \psi_s}. \quad (21.55)$$

Если свет поглощается в обедненном слое (механизм (с)), дырки (в случае p-Si) дрейфуют в объем полупроводника. Электроны накапливаются как часть сигнального заряда Q_{sig} вблизи поверхности раздела полупроводник-окисел (рис. 21.35, б).

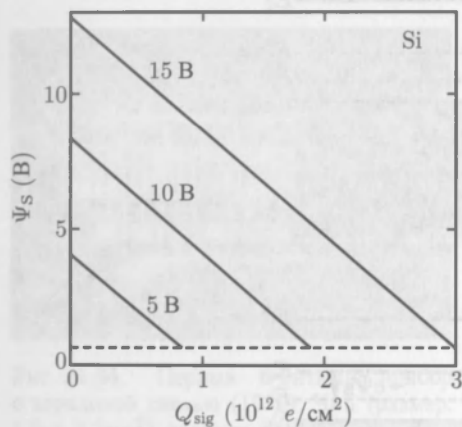


Рис. 21.37. Зависимость поверхностного потенциала от величины сигнального заряда Q_{sig} при различных смещениях $V_G - V_{FB}$ (приведено для структуры SiO₂/p-Si при $N_A = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и толщине окисла 100 нм). Штриховой линией обозначено предельное условие инверсии $\psi_s = 2\psi_B \approx 0,6 \text{ В}$ [1229]

$$V_G - V_{FB} = \frac{Q_{ss}}{C_i} + \frac{eN_A w}{C_i} + \psi_s. \quad (21.56)$$

Вследствие увеличения сигнального заряда потенциальная яма становится мельче (21.56). Максимальный заряд (емкость потенциальной ямы) зависит от приложенного к затвору напряжения. Максимальный сигнальный заряд определяется условием $\psi_s \approx 2\psi_B$ (рис. 21.37).

Приемники изображения на приборе с зарядовой связью (ПЗС) изготавливаются в виде матриц из большого количества чувствительных к свету МДП-диодов, описанных выше. При подаче напряжения на затворы они накапливают заряд, величина которого зависит от локальной экспозиции. Считывание сигнальных зарядов осуществляется посредством сдвига (последовательного переноса) по массиву к считывающему устройству. Таким образом заряд переносится из одного пикселя в следующий. Предложено несколько способов осуществления переноса. На рис. 21.38 показана схема трехфазного тактирования.

В других схемах используются четыре, два или всего лишь один электрод на пиксель [1230].

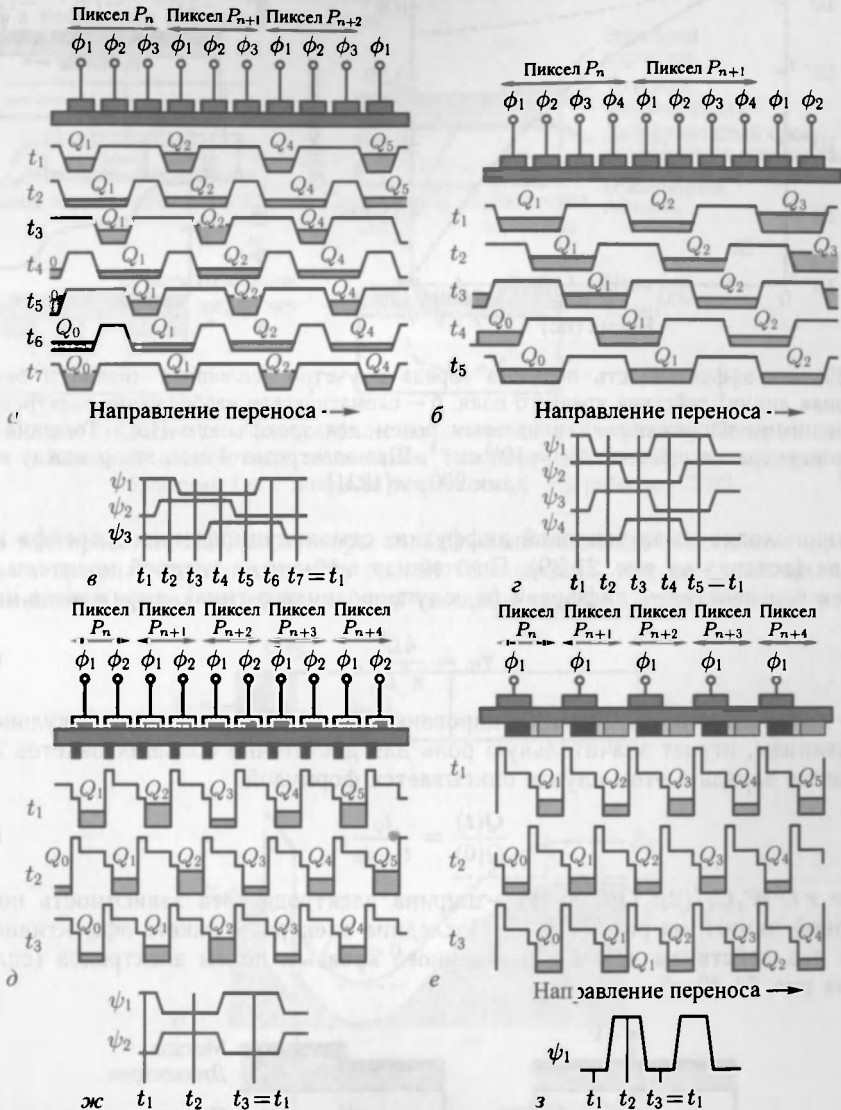


Рис. 21.38. *а* — трехфазный ПЗС. В каждом пикселе имеется три независимо переключаемых электрода (фазы 1–3). *б, д, е* — схемы ПЗС с четырьмя, двумя и одной фазой соответственно. *а* — (t_1) заряд, накопленный после экспозиции под действием света. Профиль потенциальных ям сформирован вдоль ряда пикселей напряжениями на электродах трех фаз, например $P_1 = P_3 = 5\text{ В}$, $P_2 = 10\text{ В}$. (t_2 – t_7) перенос заряда, (t_7) те же фазные напряжения, что и в момент (t_1), но заряд перенесен на один пиксель вправо. *з, ж, з* — временные диаграммы для 4-, 2- и 1-фазных ПЗС соответственно [1230]

Поскольку ПЗС-сенсор содержит много пикселей (например, вплоть до 4096) в одном ряду, перенос заряда должен быть очень эффективным. Перенос носителей

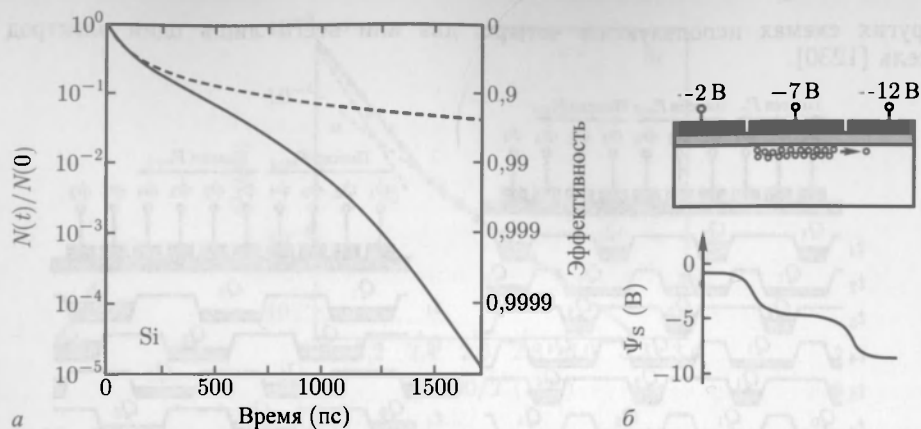


Рис. 21.39. *a* — эффективность переноса заряда с учетом (сплошная линия) и без учета (пунктирная линия) действия краевого поля. *б* — схематическое изображение электродов ПЗС с приложенными напряжениями и краевым полем для трехфазного ПЗС. Толщина окисла 200 нм, концентрация примеси $N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Шаг электродов 4 мкм, зазор между электродами 200 нм [1231]

заряда происходит из-за тепловой диффузии, самоиндуцированного дрейфа и краевого поля (вставка на рис. 21.39). Постоянная времени, с которой носители заряда движутся под действием диффузии (в полупроводнике *p*-типа), выражается как

$$\tau_{\text{th}} = \frac{4L^2}{\pi^2 D_n}, \quad (21.57)$$

где L — длина электрода. Самоиндуцированный дрейф, обусловленный кулоновским отталкиванием, играет значительную роль для достаточно больших пакетов заряда. Уменьшение заряда в этом случае описывается формулой

$$\frac{Q(t)}{Q(0)} = \frac{t_0}{t + t_0}, \quad (21.58)$$

где $t_0 = \pi L^3 W_e C_i / (2\mu_n Q(0))$, W_e — ширина электрода. Эта зависимость показана пунктирной линией на рис. 21.39, *a*. Последние электроны пакета эффективно переносятся под действием дрейфа, наведенного краевым полем электродов (сплошная линия на рис. 21.39, *a*).

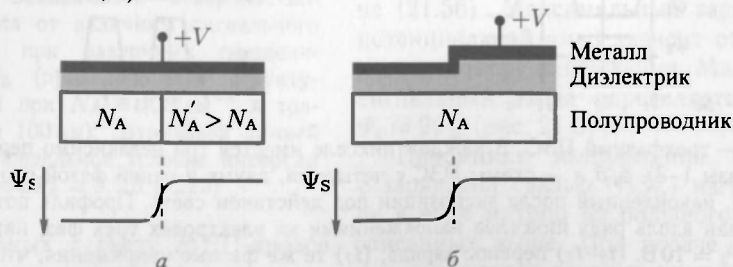


Рис. 21.40. Возникновение латеральных профилей потенциальных ям (барьеров) вдоль поверхности в МДП-структуре за счет легирования (диффузией или имплантацией) (*a*) и за счет изменения (ступенькой) толщины окисла (*б*). В верхнем ряду схематически показана геометрия, в нижнем ряду схематически изображено изменение поверхностного потенциала

Возникновение краевого поля схематично показано на рис. 21.39, б; минимальная величина краевого поля $2 \cdot 10^3$ В/см. Приблизительно за 1–2 нс практически весь ($1 - 10^{-5}$ отн. ед.) зарядовый пакет переносится, что позволяет работать при тактовой частоте в несколько десятков мегагерц.



Рис. 21.41. а — схематическое изображение изоляции канала переноса. Поперечное сечение канала с изоляцией посредством изменением толщины окисла (б), сильнолегированными областями (в) и полевым эффектом (г). Из работы [1232]

Для тактирования ПЗС на затворы подаются напряжения, создающие продольное изменение профиля потенциала. На рис. 21.40 показано, как при помощи продольного изменения уровня легирования или толщины окисла создаются ассиметричные

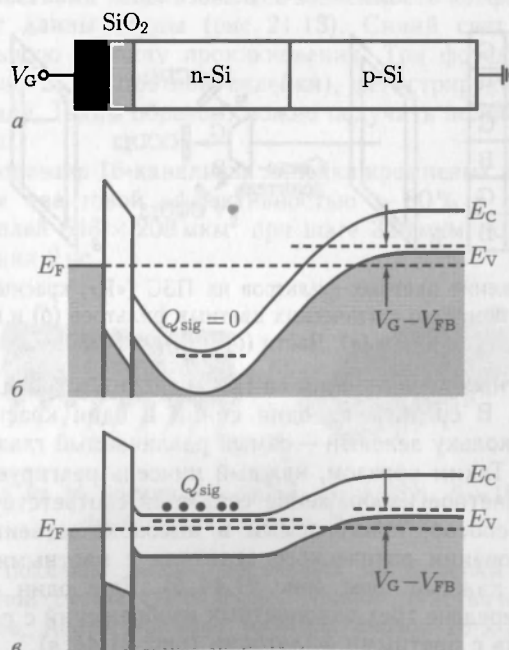


Рис. 21.42. а — схема слоев МДП-диода со скрытым каналом. Зонная диаграмма после приложения напряжения обратного смещения V_G (б) и с сигнальным зарядом Q_{sig} (в). Из работы [1233]

поверхностные потенциальные ямы. Такие структуры используются для отделения ряда пикселей от соседних рядов (ограничения канала, рис. 21.41). Для того чтобы избежать потерь носителей на поверхности раздела полупроводник–окисел, применяются структуры со скрытым каналом (рис. 21.42).

При освещении с лицевой стороны часть контактных электродов экранирует от света активную площадь прибора. Более высокая чувствительность (особенно в ультрафиолете) получена при освещении с обратной стороны подложки. С этой целью подложка утончается полировкой. Этот процесс дорог и делает чип механически менее стойким. В таких тонких чипах возникают интерференционные искажения из-за малой толщины. Увеличения эффективности при освещении с лицевой стороны можно достичь с помощью микролинз на поверхности прибора (рис. 21.43).

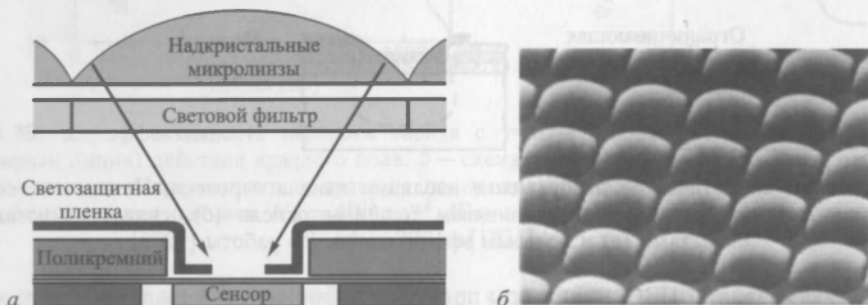


Рис. 21.43. *а* — схема усиления эффективности ПЗС при освещении с лицевой стороны применением микролинз. *б* — РЭМ-изображение массива микролинз. Из [1235]

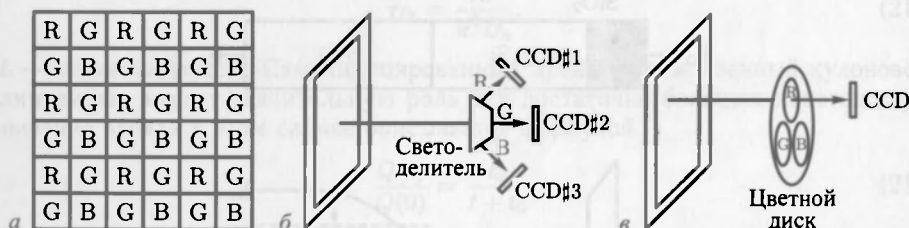


Рис. 21.44. *а* — расположение цветных фильтров на ПЗС («R»: красный, «G»: зеленый, «B»: синий). Цветоделение с помощью статических цветных фильтров (*б*) и вращающегося цветного диска (*в*). Части (*б*) и (*в*) из [1230]

Для создания цветных изображений на ПЗС наносится трехцветная маска Байера [1235] (рис. 21.44, *а*). В среднем на один синий и один красный приходится два зеленых пикселя, поскольку зеленый — самый различаемый глазом цвет в типичных условиях освещения. Таким образом, каждый пиксель реагирует на одну цветовую компоненту, а полноцветное изображение создается соответствующей программной обработкой. Другой способ, применяемый в высококачественной аппаратуре, заключается в использовании оптического делителя с цветными фильтрами и трех ПЗС, по одному на каждый цвет (рис. 21.44, *б*). Еще один способ заключается в последовательной передаче трех одноцветных изображений с помощью одного ПЗС и вращающегося диска с цветными фильтрами (рис. 21.44, *в*).

21.3.9. Фотодиодные массивы. Для создания приемника изображения также подходят матрицы фотодиодов. В течение экспозиции фототок каждого диода заряжает конденсатор, заряд которого «считывается» соответствующей электроникой.

По КМОП-технологии (см. 23.5.4) могут быть сделаны достаточно дешевые матричные приемники изображения, однако в настоящее время их характеристики уступают ПЗС. Встроенная электроника позволяет упростить внешние соединения (рис. 21.45).



Рис. 21.45. *а* — линейный КМОП-сенсор в 8-ми выводном корпусе, *б* — его блок-схема. Встроенный генератор управляющих импульсных последовательностей позволяет обходиться только стартовым и тактовым входами. Воспроизведено с разрешения [1234]

Трехцветный ПЗС-приемник изображения не дает полноцветную RGB-информацию с каждого пикселя. Поэтому пространственное разрешение цветного изображения непосредственно не определяется шагом расположения пикселей. Поскольку человеческое зрение более чувствительно к яркостному, чем к цветовому контрасту, качество изображения при этом страдает не слишком сильно. Тем не менее, была бы желательна полноцветная информация для каждого пикселя и более высокое качество изображения, особенно в профессиональной фотографии. При создании сенсора с такими свойствами использовалась зависимость коэффициента поглощения света в кремнии от длины волны (рис. 21.13). Синий свет имеет наименьшую, а красный — наибольшую глубину проникновения. Три фотодиода, расположенные друг под другом (рис. 21.46 цветной вклейки), регистрируют фототок на разной глубине проникновения. Таким образом, можно получить полноцветный RGB-сигнал для каждого пикселя.

На рис. 21.47, *а* показана 16-канальная линейка кремневых лавинных фотодиодов. Она характеризуется квантовой эффективностью $> 80\%$ в диапазоне от 760 до 910 нм. Размер пикселей $648 \times 208 \text{ мкм}^2$ при шаге 320 мкм. Коэффициент усиления 100 и время нарастания 2 нс.

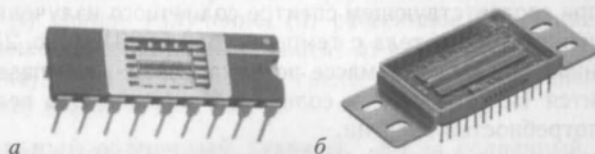


Рис. 21.47. *а* — линейка из 16 кремниевых ЛФД. Из [1239]. *б* — 1024-пиксельная InGaAs фотодиодная линейка. Из [1240]

На рис. 21.47, *б* показана гибридная сборка из линейки InGaAs фотодиодов и КМОП интегральной схемы считывания. Прибор чувствителен в спектральном диапазоне 0,8–1,7 мкм. Асимметричные размеры диодов $25 \times 500 \text{ мкм}$ обусловлены применением в спектрографе.

Еще один специальный тип массива фотодиодов — квадрантный детектор. Световой луч возбуждает четыре фототока I_a , I_b , I_c , I_d в соответствующих квадрантах (рис. 21.48, *а*). Отклонение луча по горизонтали или вертикали может быть

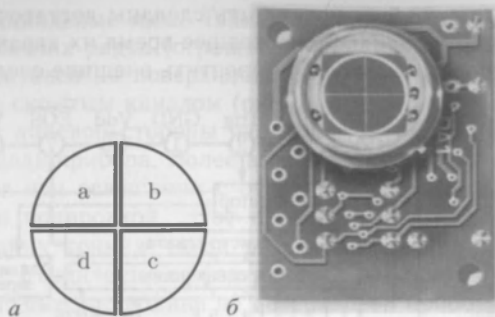


Рис. 21.48. *а* — схема квадрантного фотодетектора с квадрантами «а», «b», «с» и «d». *б* — изображение квадрантного кремниевго фотодетектора с кольцевой границей. Часть (*б*) из [1241]

определено по разностным (с учетом знака) сигналам $(I_a + I_d) - (I_b + I_c)$ или $(I_a + I_b) - (I_c + I_d)$ соответственно. Обратим внимание, что сигналы можно нормировать на полную интенсивность луча $I_a + I_b + I_c + I_d$.

21.4. Солнечные элементы

Солнечные элементы — приемники света, преимущественно фотодиоды большой площади, которые оптимизированы для преобразования солнечного излучения (света) в электрическую энергию. Обзор истории развития так называемой фотовольтаики вплоть до 1993 г. содержится в [1242]. Последние достижения в этой области собраны в таблицах эффективности солнечных батарей [1243].

21.4.1. Солнечное излучение. В строении Солнца можно выделить три главных зоны: ядро с температурой $1,56 \cdot 10^7$ К и плотностью 100 г/см^3 (в ядре сконцентрированы 40% массы Солнца и производство 90% энергии); зона конвекции с температурой $1,3 \cdot 10^5$ К и плотностью $0,07 \text{ г/см}^3$; фотосфера с температурой 5800 К и низкой плотностью ($\sim 10^{-8} \text{ г/см}^3$). Радиус Солнца — $6,96 \cdot 10^8$ м — приблизительно в 100 раз больше радиуса Земли ($6,38 \cdot 10^6$ м). Расстояние от Земли до Солнца — $1,496 \cdot 10^{11}$ м. Угол, под которым диск Солнца виден с Земли — $0,54^\circ$. Плотность энергии солнечного излучения на границе земной атмосферы $1367 \pm 7 \text{ Вт/м}^2$.

Эта величина при соответствующем спектре солнечного излучения, который подобен спектру излучения черного тела с температурой 5800 К (рис. 21.49), называется солнечной постоянной при нулевой массе воздуха (AM0 — air mass zero). Ежегодно на Землю приходится $1,8 \cdot 10^{17} \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ солнечной энергии. Эта величина в 10^4 раз больше мировых потребностей энергии.

Солнечная постоянная с нулевой массой воздуха (AM0) важна для солнечных элементов спутников. Когда солнечный свет проходит через земную атмосферу, его спектр и полная плотность энергии изменяются из-за поглощения атмосферными газами (озон, вода, CO_2, \dots).

В зависимости от меридианальной высоты солнца γ (рис. 21.50) солнечная постоянная на поверхности Земли с учетом массы воздуха обозначается как AM x , где $x = 1/\sin \gamma$. В дни весеннего и осеннего равноденствия (21 марта и 21 сентября) для Лейпцига ($51^\circ 42'$ северной широты) солнечная постоянная будет примерно AM1,61. В дни летнего (21 июня) и зимнего (21 декабря) солнцестояния эти величины в Лейпциге будут равны AM1,13 ($\gamma = 61,8^\circ$) и AM3,91 ($\gamma = 14,8^\circ$) соответственно. Кроме того, плотность световой энергии различна в разных регионах Земли в зави-

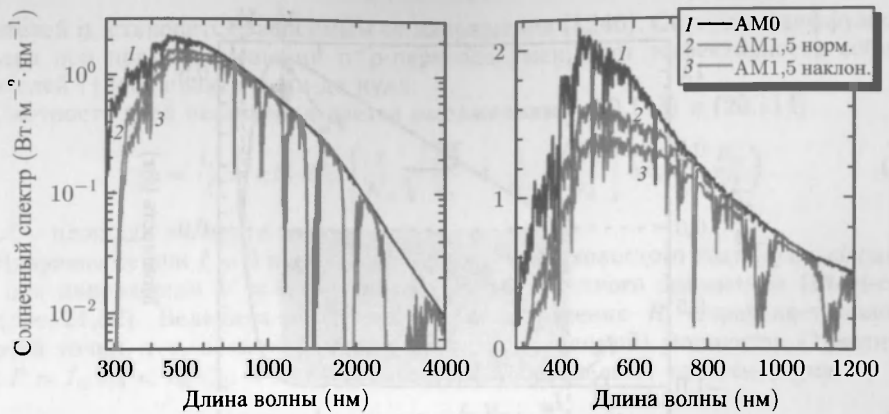


Рис. 21.49. Солнечный спектр (энергия на площадь и интервал длин волн) при AM0 (кривая 1, излучение вне земной атмосферы) и при AM1.5 (Солнце на 41.8° над горизонтом) в случае нормального облучения (кривая 2). Спектр глобального облучения (кривая 3) Солнцем поверхности (угол наклона к экватору 37°). Левый (правый) графики в двойном (линейном) масштабе

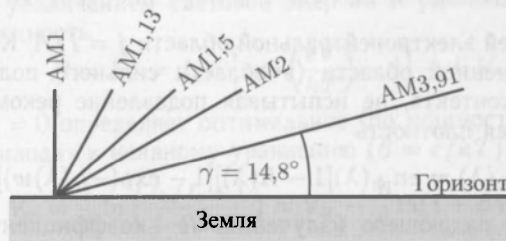


Рис. 21.50. Схематический путь солнечного света через атмосферу и определение солнечной постоянной с учетом массы воздуха AM_x

симости от продолжительности светового дня, погоды и климата (рис. 21.51 цветной вклейки). При AM1.5 плотность солнечной световой энергии составляет 844 Вт/м^2 .

Излучение, достигающее поверхности фотовольтаического элемента, содержит три компонента: (i) прямое излучение, (ii) рассеянное излучение, (iii) отраженное излучение. Соотношения между ними зависят от климатических условий (например, влажности воздуха), типа окружающей среды (например, степени загрязненности городского воздуха) и т. п.

21.4.2. Идеальный солнечный элемент. Когда солнечный элемент, изготовленный из полупроводника с шириной запрещенной зоны E_g , облучается солнечным светом, в фототок и вырабатываемую энергию дают вклад только фотоны с $h\nu \geq E_g$. Вольт-амперная характеристика при освещении (рис. 21.52) определяется выражением

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{eV}{kT} \right) - 1 \right] - I_L, \quad (21.59)$$

где I_L — ток, обусловленный генерацией избыточных носителей под действием солнечного света.

Предполагая простейшую конструкцию солнечного элемента n^+p -диода можно представить фототок I_L в виде двух компонент, отвечающих фотогенерации в обедненной области p - n -перехода j_{DL} и диффузионной компоненты, отвечающей фотоге-

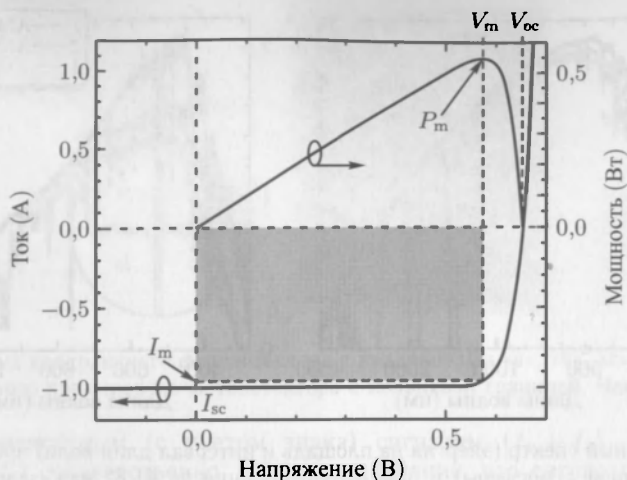


Рис. 21.52. Схематическая вольт-амперная характеристика солнечного элемента при освещении (левая шкала) и снимаемая мощность (правая шкала). Закрашенная область — прямоугольник максимальной мощности при $P_m = I_m V_m$

нерации в прилегающей электронейтральной области $j = I/A$. Компонента фототока, генерируемая в обедненной области (в области сильного поля) довольно быстро достигает внешнего контакта, не испытывая подавление рекомбинацией. Согласно (21.30) ее спектральная плотность

$$j_{DL}(\lambda) = en_{ph}(\lambda)[1 - R(\lambda)][1 - \exp(-\alpha(\lambda)w)], \quad (21.60)$$

где λ — длина волны падающего излучения, R — коэффициент отражения от поверхности, α — коэффициент поглощения, $n_{ph}(\lambda)$ — поток фотонов (число фотонов, падающих на единицу площади в единицу времени) для данной длины волны. Полный ток определяет соответствующий интеграл по всему спектру солнечного излучения

$$j_{DL}(\lambda) = \int j_{DL}(\lambda) d\lambda. \quad (21.61)$$

Диффузионный ток, достигающий тылового контакта, получаем из решения уравнения (10.70) (здесь для электронов в электронейтральной части области р-типа) с соответствующими граничными условиями (на границе с обедненным слоем $n_p(w) = 0$, $\Delta n_p(\infty) = n_p(\infty) - n_{p0} = 0$) [1245]:

$$j_D(\lambda) = en_{ph}(\lambda)[1 - R(\lambda)] \frac{\alpha L_n}{1 + \alpha L_n} \exp(-\alpha w) + en_0 \frac{D_n}{L_n}. \quad (21.62)$$

Складывая (21.62) и (21.60) и пренебрегая при этом спектральной зависимостью и последним (темновым) слагаемым в (21.62), получаем обычную формулу

$$j_L = en_{ph}[1 - R] \left[1 - \frac{\exp(-\alpha w)}{1 + \alpha L_n} \right]. \quad (21.63)$$

Здесь последняя скобка отвечает квантовой эффективности [1246]. Эту модель можно обобщить, если принять во внимание расстояние до тылового контакта и ненулевую скорость поверхностной рекомбинации на нем [1247]. Заметим, что (21.63) говорит о независимости фототока I_L от напряжения. Однако если диффузионная длина оказывается меньше толщины подложки, то коэффициент сбора

носителей η_c становится зависимым от напряжения [1246]. Снижение диффузионного барьера при прямом смещении p^+p -перехода уменьшает эффективность собирания носителей [1248] практически до нуля.

Плотность тока насыщения дается выражениями (20.113) и (20.114)

$$j_s = \frac{I_s}{A} = e N_C N_V \left[\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right] \exp \left(-\frac{E_g}{kT} \right), \quad (21.64)$$

где A — площадь элемента.

Напряжение при $I = 0$ называется напряжением холостого хода (*open-circuit*) V_{oc} , ток при напряжении $V = 0$ называется током короткого замыкания (*short-circuit*) I_{sc} (рис. 21.52). Величина нагрузочного сопротивления R_L определяет положение рабочей точки, т. е. величину отдаваемой (производимой) мощности. Отметим, что $\max P = I_m V_m < I_{sc} V_{oc}$. Фактор заполнения F определяют как отношение

$$F = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}. \quad (21.65)$$

Напряжение холостого хода определяется выражением

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_L}{I_s} + 1 \right) \cong \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_L}{I_s} \right) \quad (21.66)$$

и увеличивается с увеличением световой энергии и уменьшением темнового тока. Выбатываемая мощность

$$P = IV = I_s V \left[\exp \left(\frac{eV}{kT} \right) - 1 \right] - I_L V. \quad (21.67)$$

Условие $dP/dV = 0$ определяет оптимальное (по мощности) напряжение солнечного элемента и приводит к неявному уравнению ($\beta = e/kT$)

$$V_m = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{I_L/I_s + 1}{1 + \beta V_m} \right) = V_{oc} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta V_m). \quad (21.68)$$

Ток при максимальной мощности

$$I_m = I_L \left(1 - \frac{1 - \beta V_m I_s / I_L}{1 + \beta V_m} \right) \cong I_L \left(1 - \frac{1}{\beta V_m} \right). \quad (21.69)$$

В режиме максимальной мощности на сопротивлении нагрузки выделяется энергия E_m в пересчете на один фотон. Максимальная мощность $P_m = I_L E_m / e$, откуда

$$E_m \cong e \left[V_{oc} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta V_m) - \frac{1}{\beta} \right]. \quad (21.70)$$

Для идеального солнечного элемента коэффициент полезного действия $\eta = P_m / P_{in}$ можно определить графически (рис. 21.53, а).

Правая кривая 1 на рис. 21.53, а представляет интегральное число n_{ph} фотонов солнечного спектра на единицу площади и в единицу времени, имеющих энергию больше заданной (E_g). Для данной величины n_{ph} левая кривая 2 представляет величину E_m . Коэффициент полезного действия есть отношение площади прямоугольника $E_m n_{ph}$ к площади под кривой 1. Зависимость КПД от ширины запрещенной зоны показана на рис. 21.54, а. Зависимость имеет довольно широкий максимум, так что в принципе в солнечных элементах могут применяться различные полупроводники. Теоретический максимум квантовой эффективности элементов на гомогенном p - p -переходе и без концентраторов солнечного света равняется 31 % (AM1.5). Ограничение соответствует классическому пределу Шокли-Квиссер (Shockley-Queisser) [1250–1252] в предположении, что излучательная рекомбинация есть единственный механизм рекомбинации носителей заряда. Теоретический предел в 43 % определен

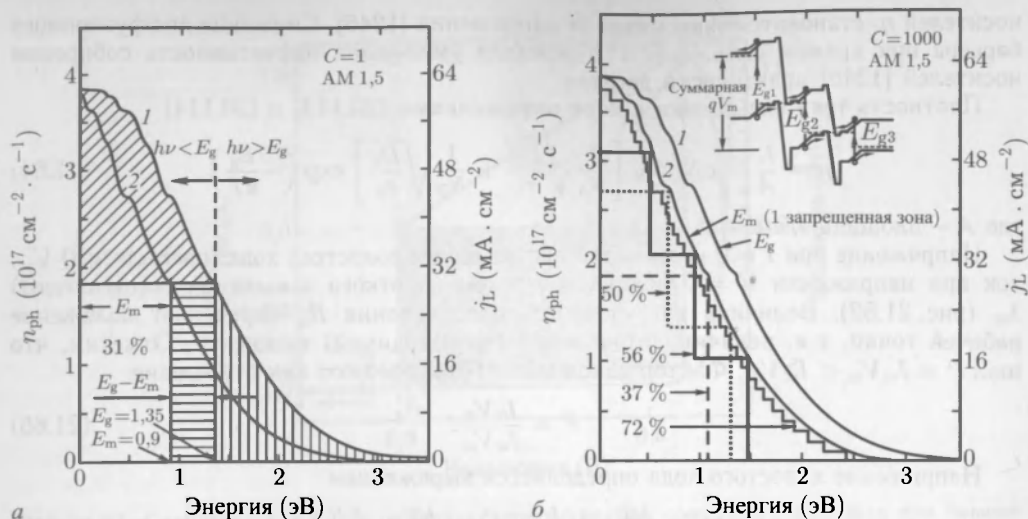


Рис. 21.53. *a* — число фотонов n_{ph} на единицу площади в единицу времени в солнечном спектре (AM1,5, $C = 1$ Солнце), энергия которых больше заданной (кривая 1) и графический метод определения квантовой эффективности (по кривой 2). Из работы [1249]. *б* — число фотонов в концентрированном солнечном излучении (AM1,5, $C = 1000$ Солнц) с энергией больше данной и графический метод определения квантовой эффективности солнечных элементов с несколькими гетеропереходами. Из работ [384] и [1249]

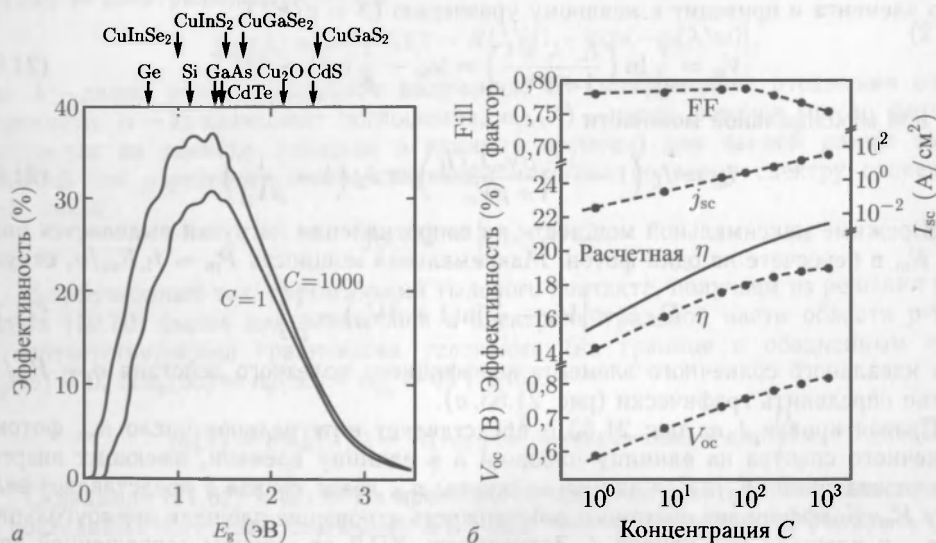


Рис. 21.54. *a* — идеальная квантовая эффективность солнечных элементов (гомогенный р-р-переход) в зависимости от ширины запрещенной зоны и коэффициента концентрирования излучения Солнца C . Значения ширины запрещенной зоны некоторых важных полупроводников указаны стрелками. Из работы [1249]. *б* — характеристики охлаждаемого водой полупроводникового элемента из кремния в зависимости от коэффициента концентрирования излучения Солнца. Сплошная линия — теоретическая квантовая эффективность, пунктирные линии проведены для наглядности. Из работы [384]

в работе [1253] для гомогенного полупроводника с оптимальной зонной структурой в котором происходит умножение под действием оптически возбужденных горячих носителей. В работе [1254] солнечный элемент рассматривается как тепловая машина. При концентрации солнечного света, например, линзами квантовая эффективность увеличивается (рис. 21.54, б). Ток короткого замыкания увеличивается линейно. Эффект в основном обусловлен увеличением напряжения холостого хода. При концентрации в тысячу раз ($C = 1000$) теоретический максимум квантовой эффективности солнечного элемента на гомогенном р-п-переходе достигает 38 %.

Дальнейшего увеличения квантовой эффективности можно достичь на нескольких гетеропереходах с различными поглощающими материалами. В элементе «тандем» с двумя материалами верхний слой из материала с широкой запрещенной зоной поглощает фотоны с большой энергией. В более узкозонном материале поглощаются фотоны с меньшей энергией. Таким образом, элемент работает с двумя разными величинами E_m (рис. 21.53, б). С запрещенными зонами 1,56 и 0,84 эВ теоретически можно достичь квантовой эффективности 50 %. Теоретический предел для трех материалов 56 %, а для большого числа материалов 72 %. Для прохождения носителей через всю структуру фоточувствительные переходы соединены туннельными диодами (раздел 20.5.9). Изготовление нескольких гетеропереходов с несовместимыми константами решеток является нетривиальной задачей. Кроме эпитаксии, для изготовления может применяться спекание пластин. По-видимому, реально создание высокоэффективных солнечных элементов на материалах InGaP/GaAs/InGaAsN с согласующимися решетками.

21.4.3. Реальные солнечные элементы. Реальные токи утечки, обусловленные дефектами солнечных элементов, учитываются шунтирующим резистором R_{sh} . Последовательное сопротивление R_s учитывает омические потери в контактах и межсоединениях. В этом случае вольт-амперная характеристика (ср. с (20.139))

$$\ln \left(\frac{I + I_L}{I_s} - \frac{V - IR_s}{I_s R_{sh}} + 1 \right) = \beta(V - IR_s). \quad (21.71)$$

На фактор заполнения сильнее влияет последовательное, а не параллельное сопротивление (рис. 21.55). Поэтому в большинстве случаев достаточно учитывать только R_s (ср. с (20.138))

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{e(V - IR_s)}{kT} \right) - 1 \right] - I_L. \quad (21.72)$$

В примере на рис. 21.55 последовательное сопротивление величиной 5 Ом уменьшает фактор заполнения приблизительно в четыре раза.

21.4.4. Тонкости конструкции. Для повышения эффективности сбора носителей встраивается поле у тыловой поверхности (рис. 21.56). Сильно легированная область у тылового контакта создает потенциальный барьер, который отражает электроны к лицевому контакту.

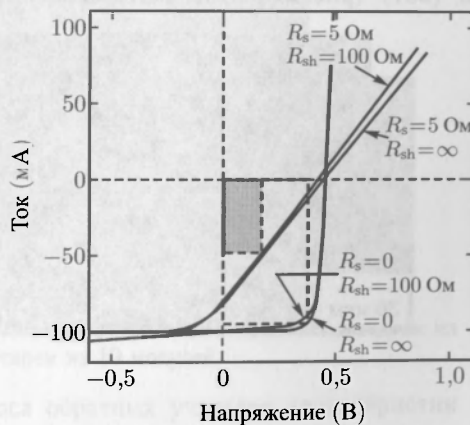


Рис. 21.55. Вольт-амперные характеристики солнечного элемента при учете шунтирующего и последовательного сопротивлений R_s и R_{sh} соответственно. Эффективность реального элемента (закрашенный прямоугольник мощности) составляет менее 30 % от эффективности идеального. Из работы [1256]

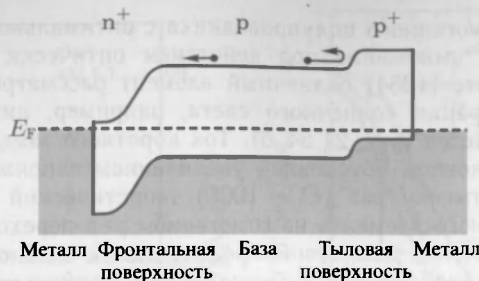


Рис. 21.56. Увеличение эффективности сбора носителей встроенным у тыловой поверхности полем. Из работы [1257]

Важным моментом является оптимизация отражающей способности поверхности солнечного элемента. Во-первых, можно использовать диэлектрическое антиотражающее (antireflection, AR) многослойное покрытие. Это покрытие должно работать в широком диапазоне спектра. Кроме того, коэффициент отражения уменьшается на текстурированной поверхности (рис. 21.57, *а*), создаваемой, например, анизотропным травлением Si (001) (рис. 21.57, *в*). Текстурированная поверхность, схематически изображенная на рис. 21.57, *а*, полученная, например, анизотропным травлением Si (001) (рис. 21.57, *в*), уменьшает коэффициент отражения (рис. 21.57, *г*), давая

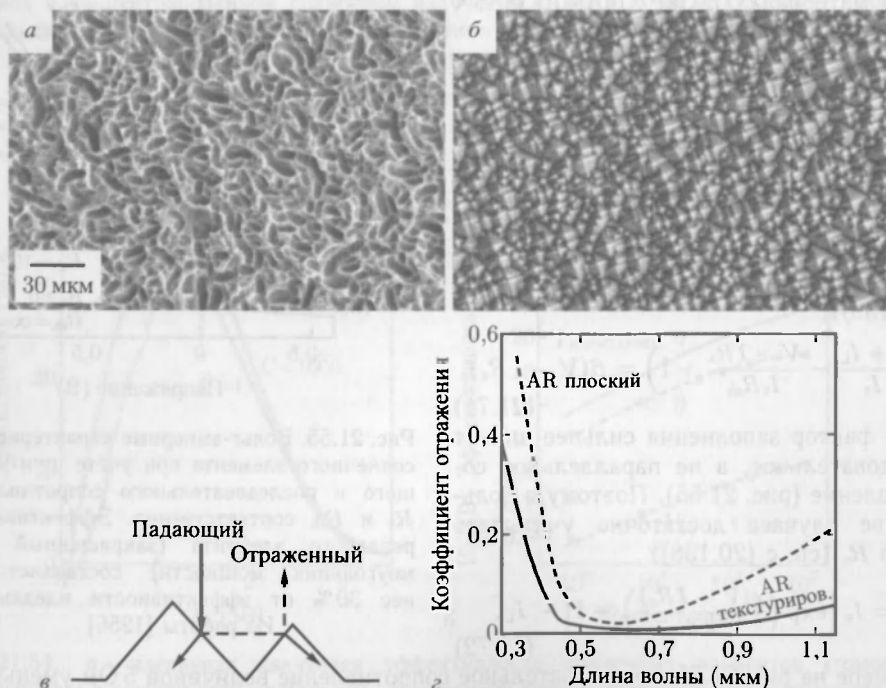


Рис. 21.57. *а* — РЭМ-изображения поверхности текстурированной щелочным травлением солнечного элемента. *б* — РЭМ-изображение текстурированной поверхности монокристаллической кремниевой подложки. *в* — характерный путь луча света. *г* — коэффициент отражения поверхности с антиотражающим покрытием (пунктирная линия) и текстурированной (сплошная линия) поверхности. Части (*а*) и (*б*) из работы [1260], (*г*) — из [1261]

отраженным фотонам второй шанс попасть в полупроводник (рис. 21.57, б). Коэффициент отражения «голого» Si величиной 35 % может быть уменьшен до 2 %. Была достигнута квантовая эффективность (АМ0) 15 % при использовании поликристаллических элементов с текстурированной поверхностью. Анизотропное травление Si (001) в щелочном KOH травителе обеспечивает пирамидальную структуру поверхности (рис. 21.57, б) с {111} ориентированными гранями микропирамид. Недавно был разработан HF/HNO₃ процесс травления [1255], обеспечивающий извилистый (червеобразный) рельеф поверхности пластин поликристаллического кремния (рис. 21.57, а) с превосходными антиотражающими свойствами.

При дневном движении Солнца по небосводу¹⁾ будет меняться угол падения его лучей на поверхность неподвижного солнечного элемента. Следящий механизм оптимизирует угол падения в течение дня, что увеличивает суммарную эффективность солнечного элемента (рис. 21.58 цветной вклейки).

21.4.5. Модули. Для увеличения площади и выработки электроэнергии с определенными значениями напряжения и тока несколько солнечных элементов соединяются в модули. Батареи состоят из нескольких модулей (рис. 21.59). Если солнечные элементы соединены параллельно, увеличивается общий ток; при последовательном соединении увеличивается выходное напряжение. Заметим, что при этом может

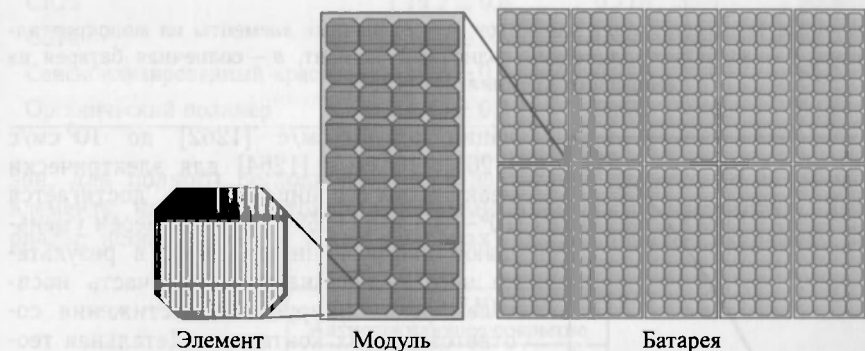


Рис. 21.59. Схематическое изображение солнечного элемента (с сеткой контактов), модуля из 36 элементов и солнечной батареи из 10 модулей

оказаться важным учет определенного разброса обратных участков характеристик отдельных солнечных элементов [1258, 1259], опасным являются и возможные локальные пробойные эффекты, приводящие к появлению так называемых горячих точек с необратимой деградацией.

21.4.6. Типы солнечных элементов

Первое поколение фотовольтаики

Кремний наиболее часто используется в солнечных элементах. Элементы на основе монокристаллических пластин кремния имеют наибольшую квантовую эффективность, но и самую высокую цену (рис. 21.60, а).

Поликристаллический кремний (рис. 21.60, б) (при достаточно больших размерах зерен поликристаллический кремний называют мультикристаллический) дешевле, но и характеристики получаются хуже. Работа над таким материалом направлена на увеличение размеров зерна и/или уменьшение их электрической активности. Границы зерен действуют как рекомбинационные центры со скоростью рекомби-

¹⁾ Мы, конечно, знаем, что это следствие вращения Земли.

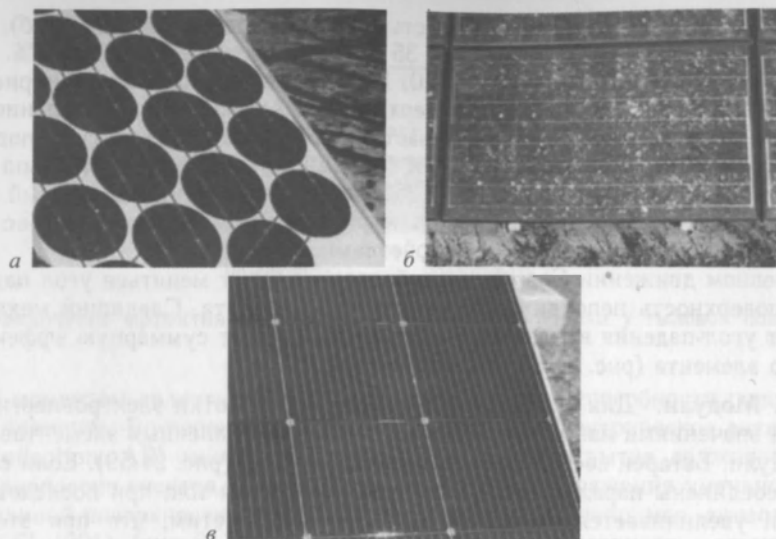


Рис. 21.60. Различные типы солнечных элементов: *а* — солнечные элементы на монокристаллическом кремнии, *б* — поликристаллический солнечный элемент, *в* — солнечная батарея из аморфного кремния. Из [1267]

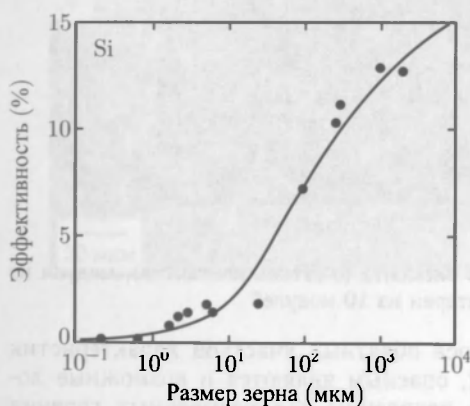


Рис. 21.61. Теоретическая зависимость влияния размера зерен на эффективность поликристаллического солнечного элемента (сплошная линия) и экспериментальные данные [1264]

ленточный кремний. Монокристаллический кремний, изготавливаемый специально для использования в солнечных элементах, часто называют фотовольтаическим кремнием.

Второе поколение фотовольтаики

Еще дешевле солнечные элементы из аморфного кремния (рис. 21.60, *в*). Для поглощения света нужен довольно толстый слой кремния, потому что у него непрямая зонная структура. Если используется полупроводник с прямой структурой

нации от 10^2 см/с [1262] до 10^3 см/с [1263], 10^4 см/с [1264] для электрически неактивных границ, иногда достигается 10^5 – 10^7 см/с [1265]. Границы зерен уменьшают диффузионную длину, в результате чего более значительная часть носителей рекомбинирует до достижения соответствующих контактов. Детальная теория солнечных элементов на поликристаллическом кремнии опубликована в [1264] и объясняет уменьшение эффективности уменьшением размера зерен, как показано на рис. 21.61.

Сравнение эффективности различных солнечных элементов приведено в табл. 21.1. Для снижения себестоимости часто применяют модифицированный метод Чохральского, где на две соответствующие заправки из расплава вытягиваются так называемый листовой либо

Таблица 21.1

Рекордная эффективность различных солнечных элементов (AM1.5, 1000 Вт/см², 25°, если не указано иное). Большинство данных из [1243], дополнительные данные для 3J из [1268]

Материал элемента/тип	Эффективность (%)	V_{oc} (В)	J_{sc} (мА/см ²)	FF (%)	Дата (мес./год)
Si (кристаллический)	$24,7 \pm 0,5$	0,706	42,2	82,8	3/1999
Si (поликристаллический)	$20,3 \pm 0,5$	0,664	37,7	80,9	5/2004
Si (аморфный)	$9,3 \pm 0,5$	0,859	17,5	63,0	4/2003
GaAs (кристаллический)	$25,9 \pm 0,8$	1,038	29,4	84,7	12/2007
GaAs (тонкопленочный)	$24,5 \pm 0,5$	1,029	28,8	82,5	5/2005
GaAs (поликристаллический)	$18,2 \pm 0,5$	0,994	23,0	79,7	11/1995
2J (GaInP/GaAs)	30,3	2,488	14,22	85,6	4/1996
3J (GaInP/GaAs/Ge)	$32,0 \pm 1,5$	2,622	14,4	85,0	1/2003
3J (экв, 240 солнечных)	$40,7 \pm 2,4$	2,911	38,32	87,5	9/2006
CIGS	$19,2 \pm 0,6$	0,716	33,3	80,3	1/2008
CdTe	$16,5 \pm 0,5$	0,845	25,9	75,5	9/2001
Сенсибилизированный краситель	$10,4 \pm 0,3$	0,729	21,8	65,2	8/2005
Органический полимер	$5,15 \pm 0,3$	0,876	9,4	62,5	12/2006

зон, для полного поглощения света достаточно тонкого ($d \approx 1$ мкм) слоя. Такие элементы называются тонкопленочными солнечными элементами. Типичные материалы, используемые в таких приборах — халькопириты, например, CuInSe_2 (CIS).

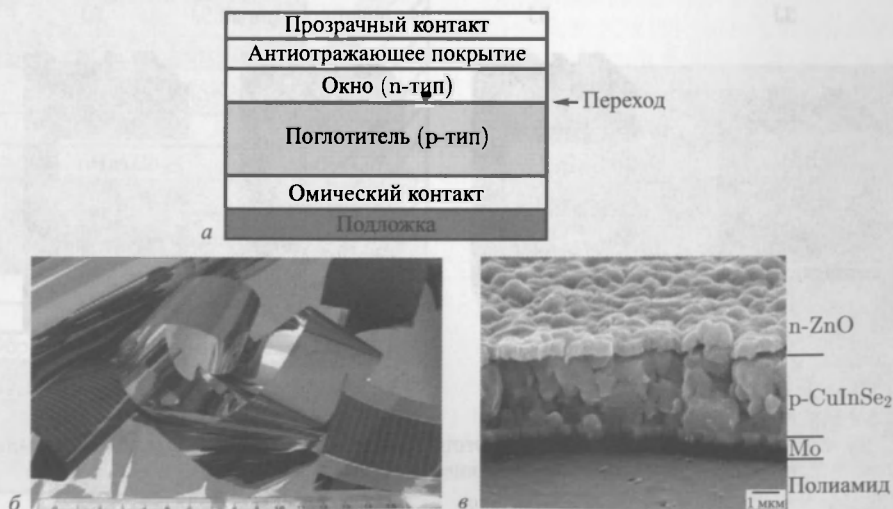


Рис. 21.62. *а* — схематическое поперечное сечение поликристаллического тонкопленочного солнечного элемента. *б* — свернутые листы тонкопленочных CIS солнечных элементов на гибкой подложке Каптон. *в* — РЭМ-изображение поперечного сечения тонкопленочного солнечного элемента из материала CIS. Части (*б*) и (*а*) воспроизведены с разрешения [1257]

Ширина запрещенной зоны в 1 эВ — не оптимальная величина. Улучшения можно добиться добавлением Ga и/или S, что увеличивает ширину запрещенной зоны Cu(In,Ga)(Se,S)_2 (CIGS) до 1,2–1,6 эВ. Сообщалось о квантовой эффективности 15% при использовании CIGS. Тонкопленочные солнечные элементы могут быть изготовлены на стеклянной или гибкой полимерной подложке, например из материала Kapton¹⁾ (рис. 21.62, а, б). В этом случае также важна оптимизация размера зерна (рис. 21.62, б). В качестве лицевого контакта используются полупрозрачные проводящие окислы (transparent conductive oxide — TCO), такие как ITO (InSnO_2) или ZnO:Al . Солнечные элементы из тонких пленок или аморфного кремния классифицируются как фотоэлектрические преобразователи «второго поколения». Сюда относятся и солнечные элементы на органических материалах [1270] отличающиеся сравнительной дешевизной производства при приемлемых значениях эффективности в 2,5%, достигнутой в 2004 г. [1271], и около 4%, в 2006 г. [1272].

Третье поколение фотовольтаики

В «третьем поколении» фотоэлектрических преобразователей делаются попытки преодолеть рубеж в 30% за счет применения гетеропереходов, концентрации солнечного света, использования избыточной энергии горячих носителей, что обсуждалось выше; возможно применение других способов, включая преобразование фотонов [1274, 1275], поглощение в промежуточных зонах [1276, 1278], мультиэкситонную генерацию [1279] или использование квантовых точек [1280].

В многослойных ячейках на подложку наносятся несколько различных поглощающих свет слоев полупроводников с последовательно увеличивающейся шириной запрещенной зоны. Электрически эти слои соединены высоколегированным туннельными переходами (см. раздел 20.5.9). При 500-кратном АМ1,5 облучении трехпереходная (3J) ячейка (GaInP/GaInAs/Ge), как ожидается, будет иметь эффективность выше 41%, для 5J — 42% или до 55% при использовании GaInNAs , а для 6J эффективность может составить 59% [1281, 1282] (рис. 21.63). Для 3J элемента рекордная

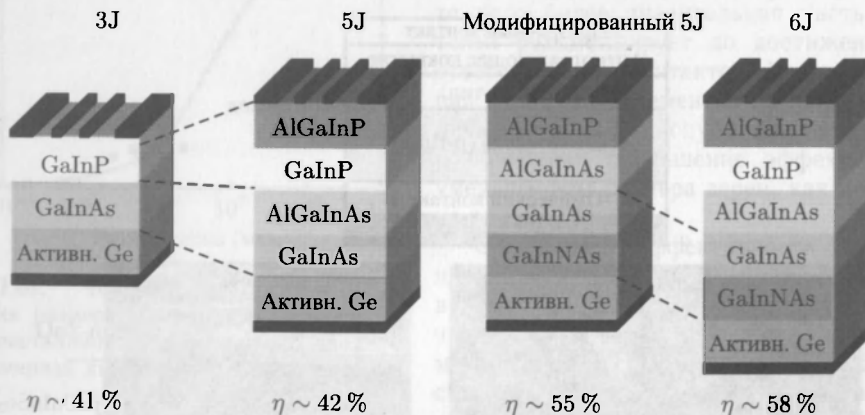


Рис. 21.63. Схема расположения слоев в многослойных солнечных элементах и ожидаемая эффективность [1281]

эффективность составляет 40,7% (мощность излучения эквивалентна 240 кратному солнечному) при использовании многослойной структуры, показанной на рис. 21.64 [1268]. Детали моделирования III–V многослойных солнечных элементов можно

¹⁾ Kapton® — это полиимид и зарегистрированная торговая марка фирмы Дюпон.

найти в [1283]. В монокристаллических ячейках поглощение должно быть организовано, чтобы одинаковый ток (закон Кирхгофа) проходил через все слои. Многопереходные солнечные элементы, являясь гетероструктурными приборами, чрезвычайно дороги, в том числе и потому, что в них необходимо использовать концентраторы излучения.

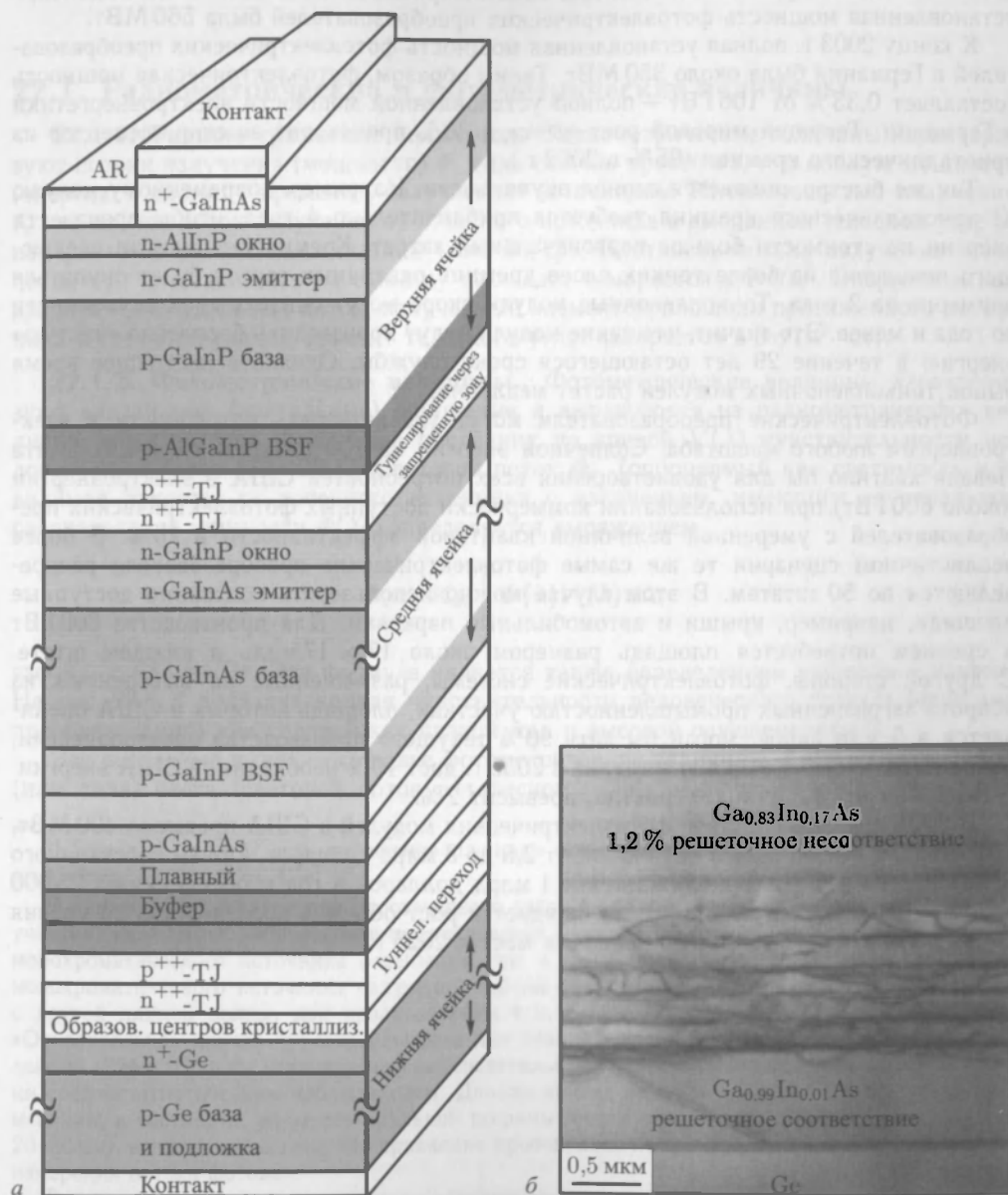


Рис. 21.64. а — схема расположения слоев в (3J) солнечном элементе. Ступенчато-градуированные буферные слои (метаморфный буфер) сопрягают различающиеся постоянные решетки функциональных слоев [1284]. б — ТЕМ-образ сечения метаморфного InGaAs буфера на Ge [1285]

21.4.7. Промышленный выпуск. Стоимость¹⁾ производства фотоэлектрических модулей (photovoltaic, PV) в неизменных ценах упала с \$50 за ватт пиковой мощности в 1980 г. до меньше чем \$3 за ватт в 2004 г. Проектируемая стоимость — 0,2 €/ (кВт · ч) к 2020 г., что составляет одну треть текущей стоимости, реально достижима и конкурентоспособна для многих применений. В 2002 г. во всем мире установленная мощность фотоэлектрических преобразователей была 560 МВт.

К концу 2003 г. полная установленная мощность фотоэлектрических преобразователей в Германии была около 350 МВт. Таким образом, фотоэлектрическая мощность составляет 0,33 % от 106 ГВт — полной установленной мощности электроэнергетики в Германии. Текущий мировой рост рынка в 30 % происходит за счет элементов из кристаллического кремния (95 % в 2002 г.).

Так же быстро снижается период окупаемости. Например, современному модулю из кристаллического кремния требуется приблизительно 4 года, чтобы произвести энергии по стоимости больше первоначальных затрат. Кремниевые модули следующего поколения из более тонких слоев кремния различных сортов будет окупаться примерно за 2 года. Тонкопленочные модули скоро могут снизить срок окупаемости до года и менее. Это значит, что такие модули будут производить бесплатно «чистую» энергию в течение 29 лет остающегося срока службы. Однако в настоящее время рынок тонкопленочных модулей растет медленно.

Фотоэлектрические преобразователи могут удовлетворять потребности в электроэнергии любого масштаба. Солнечной энергии на 100 квадратных милях штата Невада хватило бы для удовлетворения всех потребностей США в электроэнергии (около 800 ГВт) при использовании коммерчески доступных фотоэлектрических преобразователей с умеренной величиной квантовой эффективности в 10 %. В более реалистичном сценарии те же самые фотоэлектрические преобразователи распределяются по 50 штатам. В этом случае можно использовать постоянно доступные площади, например, крыши и автомобильные парковки. Для производства 800 ГВт в среднем потребуется площадь размером около 17 × 17 миль в каждом штате. С другой стороны, фотоэлектрические системы, размещенные на выведенных из оборота загрязненных промышленностью участках, площадь которых в США оценивается в 5 млн акров, могли бы дать 90 % текущего производства электроэнергии. Ожидается, что солнечная энергетика в 2030 г. даст 10 % необходимой США энергии. В Германии эта величина, вероятно, превысит 2 %.

В 2001 г. объем поставок фотоэлектрических модулей в США превысил 400 МВт, представляя сектор рынка величиной от 2,5 до 3 млрд долларов. Объем собственного производства в США приближается к 1 млрд долларов в год и обеспечивает 25 000 рабочих мест. В следующие 20 лет ожидается рост объемов производства до уровня 10–15 млрд долларов и 300 000 рабочих мест к 2025 г.

¹⁾ Нижеследующая информация взята из [1286] и [1287].

22.1. Радиометрические и фотометрические величины

22.1.1. Радиометрические величины. Радиометрические величины характеризуют потоки излучения (мощности) Φ_e (или обычно просто Φ), т. е. полную мощность (энергию в единицу времени), излучаемую источником. Интенсивностью излучения I_e называется поток излучения от точечного источника в выбранном телесном угле¹⁾, измеряется в ваттах настерадиан (или Вт/ср). Плотность потока излучения — это поток Φ_e , приходящийся на единицу площади, измеряется в Вт/м². Энергетическая яркость — это удельный поток, излучаемый элементом площади протяженного источника в соответствующий элемент телесного угла, измеряется в Вт/(м² · ст).

22.1.2. Фотометрические величины. Фотометрические величины характеризуют визуальные (зрительные) ощущения и выражаются из радиометрических величин через весовое усреднение последних по кривой $V(\lambda)$ чувствительности человеческого глаза (рис. 22.1). Световой поток Φ_v , (ощущаемый как светимость или видимая яркость) от точечного источника с излучением, имеющим спектральное распределение мощности $\Phi(\lambda)$, определяется выражением

$$\Phi_v = K_m \int_0^{\infty} \Phi(\lambda) V(\lambda) d\lambda, \quad (22.1)$$

где $K_m = 683$ лм/Вт. Эта формула является также определением единицы «люмен». На рис. 22.1, б показана кривая чувствительности человеческого глаза²⁾ (функция преобразования) для условий как низкой, так и высокой освещенности³⁾.

Все остальные выводимые далее фотометрические величины — это интенсивность (или сила) света (световой поток в телесном угле), измеряемая в канделах (кд),

¹⁾ Телесный угол Ω есть отношение площади поверхности сферы A к квадрату радиуса этой сферы r , т. е. $\Omega = A/r^2$.

²⁾ Кривая чувствительности человеческого глаза была экспериментально определена (при участии нескольких добровольцев-наблюдателей) методом подстройки наблюдаемой яркости монохроматического источника освещения при $\lambda = 555$ нм к наблюдаемой яркости другого монохроматического источника излучения той же (по абсолютному значению) мощности, но с другой длиной волны, при использовании т. н. гетерохроматической фликер-фотометрии. «Относительная кривая чувствительности для стандартного CIE наблюдателя» была определена в 1924 г. Причем «стандартный наблюдатель» не является ни реальным наблюдателем, ни среднестатистическим наблюдателем. Данная кривая имеет некоторые ограничения в применении, в частности, из-за спектральной ширины линии используемых источников (порядка 20–30 нм), а также из-за того, что сравнение проводилось по спектральным мощностям вместо измерения потока фотонов.

³⁾ Дневное зрение в сетчатке глаза обеспечивается чувствительностью «колбочек», а ночное зрение (условия низкой освещенности) — чувствительностью «палочек». «Палочки» более чем в тысячу раз чувствительнее колбочек и в некоторых оптимальных условиях способны регистрировать единичные фотоны. «Палочки» преобладают в периферическом зрении, а также нечувствительны к цвету.

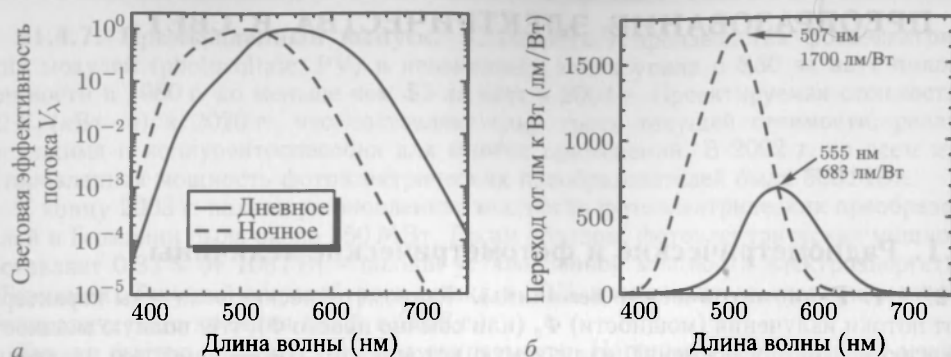


Рис. 22.1. *а* — относительная чувствительность человеческого глаза для дневного (условия высокой освещенности, непрерывная линия) и ночного (условия низкой освещенности, штриховая линия) зрения. *б* — преобразование люмен в ватт для дневного (непрерывная линия) и ночного (штриховая линия) зрения

освещенность (поток светового излучения через единицу площади), измеряемая в люксах (лк), и яркость (поток светового излучения в телесном угле через единицу площади). Последняя величина особенно важна, когда исследуется прохождение светового излучения через оптическую систему, например, при настройке фокуса. Правильные названия и единицы измерения радиометрических и фотометрических величин приведены в табл. 22.1.

Таблица 22.1

Радиометрические и фотометрические величины и единицы их измерения.

К фотометрическим величинам относятся люмен (лм), люкс (лк = лм/м²) и кандела (кд = лм/ср)

Радиометрическая величина			Фотометрическая величина		
величина	символ	единица	величина	символ	единица
поток излучения	Φ_e	Вт	световой поток	Φ_v	лм
интенсивность излучения	I_e	Вт/ст	интенсивность свсета	I_v	кд
плотность потока излучения	E_e	Вт/м ²	освещенность	E_v	лк = лм/м ²
энергетическая яркость	L_e	Вт/(м ² ·ст)	яркость	L_v	лм/(м ² · ст)

22.2. Сцинтилляторы

Сцинтиллятор (или в англоязычной литературе — фосфор) — это материал, который преобразует попадающее в него высокоэнергетичное излучение в фотоны [1288]. Помимо высокой эффективности преобразования, сцинтилляторы обладают другими полезными свойствами, такими как излучение в видимом спектре и приемлемая постоянная времени послесвечения, что позволяет применять их в дисплеях различных устройств (в этом случае сцинтиллятор обычно называется люминофором). В дисплеях излучение люминофора в видимой части спектра используется для непосредственного формирования видимого изображения. При измерениях это излучение направляют в фотоумножитель для подсчета излученных фотонов.

Наиболее широкое применение люминофоры (включая фотоэлектронное преобразование) нашли в дисплеях на электронно-лучевых трубках (кинескопы, напряжение возбуждения $> 10 \text{ кВ}$), плоскпанельных устройствах формирования изображения (дисплеи на полевых автокатадах с низким напряжением возбуждения, обычно $< 1 \text{ кВ}$) или в плазменных панелях, в которых возбуждение люминофора осуществляется при помощи УФ-излучения от разряда в плазме между двумя электродами. Более подробное рассмотрение электролюминесцентных дисплеев можно найти в [1289]. Другие виды излучения, преобразуемого (или регистрируемого) сцинтилляторами, это рентгеновское, α -, β - и γ -, а также нейтронное излучения [1290]. Для оптимальной работы сцинтилляторных устройств необходимо подбирать тот его тип, который соответствует условию его возбуждения.

22.2.1. Диаграмма цветности CIE. Стандартная процедура CIE¹⁾ определяет преобразование распределения спектральной мощности излучения (СМИ) света от наблюдаемого объекта в следующие параметры: яркость Y и координаты цветности x и y . Координаты цветности задают цветовую палитру²⁾, отражающую «насыщенность» и «цветовой тон» на двумерной диаграмме цветности CIE. Процедура получения цветовых координат для выбранного наблюдаемого цветного объекта включает в себя получение СМИ $P(\lambda)$, затем умножение ее на одну из кривых сложения цветов $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ и $z(\lambda)$ при каждой длине волны (рис. 22.2, а), а затем интегрирование (или суммирование) всех полученных значений для получения трех

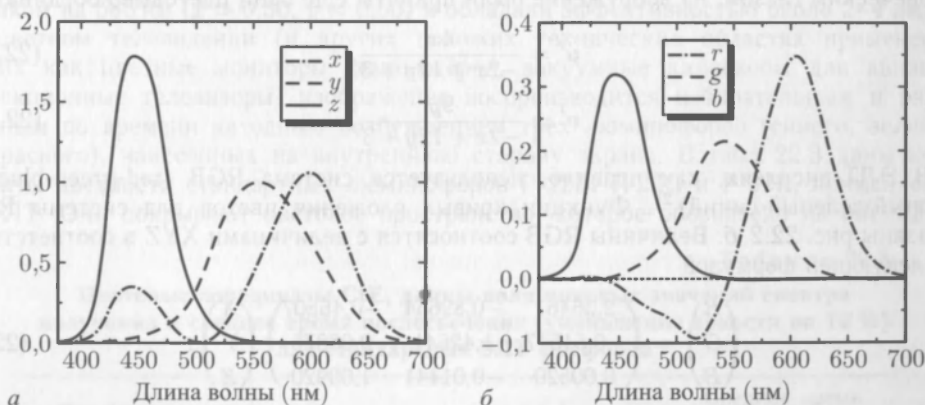


Рис. 22.2. а — функции цветности x , y и z для вычисления цветовых компонент в системе CIE. б — функции цветности r , g и b для вычисления цветовых компонент в системе RGB

¹⁾ Commission Internationale de l'Eclairage — Международная комиссия по освещению. Цветовое пространство может быть описано различными координатными системами, причем существуют три наиболее распространенные — Munsell, Ostwald и CIE, и все они имеют различные параметры для представления цвета. В системе Munsell в качестве цветовых координат используются параметры «цветовой тон», «светлота» и «насыщенность». В системе Ostwald используются другие параметры — «доминирующая длина волны», «чистота цвета» и «яркость». Более точная система CIE использует параметр Y для измерения «яркости» и параметры x и y для измерения координат цветности, которые определяют цветовой охват в параметрах «цветовой тон» и «насыщенность» на двумерной диаграмме.

²⁾ Такое определение мотивировано свойствами цветного зрения. Считается, что два источника света имеют одинаковый цвет, если они вызывают одинаковые ощущения цвета в человеческом зрении, даже в том случае, когда они имеют разные СМИ.

удельных координат цвета X , Y и Z

$$X = \int_{380 \text{ нм}}^{780 \text{ нм}} P(\lambda) x(\lambda) d\lambda, \quad (22.2a)$$

$$Y = \int_{380 \text{ нм}}^{780 \text{ нм}} P(\lambda) y(\lambda) d\lambda, \quad (22.2б)$$

$$Z = \int_{380 \text{ нм}}^{780 \text{ нм}} P(\lambda) z(\lambda) d\lambda. \quad (22.2в)$$

Здесь Y определяет яркость. Для получения координат цветности эти удельные цветовые координаты нормируются: например, $x = X/(X + Y + Z)$. Координаты x и y , вычисляемые таким способом, собственно, и являются координатами цветности. Третья координата $z = 1 - x - y$ в данном случае не дает дополнительную информацию, и ею пренебрегают. Таким образом, цвет представляется диаграммой в двух координатах — т. н. диаграммой цветности¹⁾ CIE, которая показана на рис. 22.3, а цветной вклейки. Белый «цвет» здесь представлен как точка $x = y = z = 1/3$. Для того, чтобы с помощью наглядной геометрической интерпретации выразить различие между цветами на цветовой таблице в том виде, как это воспринимается человеческим глазом, на вооружение были приняты еще одни цветовые координаты:

$$u' = \frac{4x}{-2x + 12y + 3}, \quad (22.3a)$$

$$v' = \frac{9y}{-2x + 12y + 3}. \quad (22.3б)$$

В ЭЛТ-дисплеях, как правило, используется система RGB (red-green-blue = красный-зеленый-синий)²⁾. Функции кривых сложения цветов для системы RGB показаны рис. 22.2, б. Величины RGB соотносятся с величинами XYZ в соответствии со следующей формулой

$$\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2,36461 & -0,89654 & -0,46807 \\ -0,51517 & 1,42641 & 0,08876 \\ 0,00520 & -0,01441 & 1,00920 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}. \quad (22.4)$$

Опорные источники света для CIE RGB системы от 1931 г. имеют длины волн излучения 700, 546,1 и 435,8 нм с интенсивностями соответственно 1,0, 4,5907

¹⁾ Окраска диаграммы цветности дана для понимания цветовых соотношений. ЭЛТ мониторы и печатные материалы не могут воспроизвести всю цветовую гамму спектров так, как это воспринимается человеческим глазом. Изображенные на диаграмме цветные области служат лишь иллюстрацией для общего представления о цветовом пространстве и не являются точным воспроизведением цвета.

²⁾ Система RGB является аддитивной цветовой системой. Однако устройства печати используют разностную цветовую систему. Это означает, что чернила поглощают определенный спектр, и видимое ощущение цвета основано на отраженном (непоглощенном) спектре. Когда чернила сочетаются в различной комбинации, они поглощают комбинированный набор спектров, и получается, что количество отражаемых спектров уменьшается, как если бы происходило их вычитание. Разностными цветовыми компонентами являются Cyan, Magenta и Yellow («голубой», «пурпурный» и «желтый») (CMY), которые соотносятся с компонентами RGB как $(C, M, Y) = (1 - R, 1 - G, 1 - B)$.

и 0,0601. Дисплеи, использующие в качестве трех опорных источников люминофоры трех различных типов, могут воспроизводить цвета только внутри треугольной области диаграммы CIE между тремя цветовыми координатами. Нормированные цветовые координаты для опорных источников света (основных цветов) CIE от 1931 г. системы sRGB¹⁾ и NTSC²⁾ даны в табл. 22.2, а также отражены на рис. 22.3, в цветной вклейке. Оптимальное покрытие диаграммы CIE достигается при использовании монохроматических источников света (характерных для лазерных или светодиодных дисплеев) в точках 680, 520 и 440 нм.

Таблица 22.

Опорные источники света (основные цвета) и точка белого для систем sRGB, CIE и NTSC

Опорный цвет	Красный		Зеленый		Синий		Белый	
CIE	0,73467	0,26533	0,27376	0,71741	0,16658	0,00886	0,33333	0,33333
NTSC	0,6700	0,3300	0,2100	0,7100	0,1400	0,0800	0,3100	0,3160
sRGB	0,6400	0,3300	0,3000	0,6000	0,1500	0,0600	0,3127	0,3290

22.2.2. Дисплей. Еще недавно повсеместно встречающиеся светящиеся «ярким» цветом монохромные дисплеи производились в основном с использованием соединений типа ZnS:Mn [1286]. Они имели широкий спектр излучения (540–680 нм) с пиком на 585 нм ($x = 0,50$, $y = 0,50$) и обладали эффективностью около 2–4 лм/Вт. В цветном телевидении (и других похожих технических областях применения таких как цветные мониторы компьютеров, вакуумные кинескопы для авиационных проекционных телевизоров) изображение воспроизводится избирательным и разделенным по времени катодным возбуждением трех люминофоров (синего, зеленого и красного), нанесенных на внутреннюю сторону экрана. В табл. 22.3 даны координаты цветности стандартных люминофоров P-22B, P-22G и P-22R, применяемых в ЭЛТ. Они покрывают цветовое пространство, которое обозначено на рис. 22.3,

Таблица 22.3

Цветовые координаты CIE, длины волн пиковых значений спектра излучения и среднее время послесвечения (уменьшение яркости на 10 %) для стандартных ЭЛТ фосфоров

Тип фосфора	x	y	λ_p (нм)	Среднее время послесвечения
P-22B	0,148	0,062	440	~ 20 мкс
P-22G	0,310	0,594	540	~ 60 мкс
P-22R	0,661	0,332	625	1 мс

как «sRGB». Для синего и зеленого цветов в качестве люминофоров используют соответственно ZnS:Ag ($x = 0,157$, $y = 0,069$), ZnS:Ag,Cl, ZnS:Ag,Al и ZnS:Cu,Al ($x = 0,312$, $y = 0,597$), ZnS:Cu,Au,Al. Люминофор Y₂O₂S:Eu ($x = 0,624$, $y = 0,337$)

¹⁾ Стандартное RGB пространство, как это определено главным образом фирмами Hewlett-Packard и Microsoft, почти идентично пространству опорных фосфорных источников применяемых в телевидении европейских систем PAL/SECAM.

²⁾ National television standard colors — национальный стандарт цветного телевидения, согласно нормативам США.

активируется тривалентным европием (Eu^{3+}), давая настолько яркий красный цвет, что теперь он полностью заменил собой ZnS:Ag (который более чем в два раза проигрывает по эффективности), будучи при этом в пять раз дешевле последнего. Для высококачественного воспроизведения изображения необходим точный контроль размера зерен люминофора (медианный размер для ЭЛТ фосфоров — около 8 мкм), дисперсии и качества поверхности. Плоскопанельные дисплеи с их гораздо более низким напряжением возбуждения требуют уже других типов люминофоров для обеспечения оптимальной эффективности.

22.2.3. Детектирование излучения. Наиболее широко используемым детектором-сцинтиллятором в измерениях альфа-излучения является ZnS , активируемый серебром, ZnS:Ag . Этот материал не слишком прозрачен для света и обычно представляет собой огромное количество кристаллов с субмиллиметровыми размерами, нанесенных на плоскую поверхность пластика или другого материала.

При этом плоский экран оптически сопряжен с фотоумножителем, который, в свою очередь, подключен к регистрирующим электронным цепям. Напряжение и уровни дискриминатора установлены таким образом, что детектор чувствителен лишь к достаточно большим импульсам от взаимодействия с альфа-частицами и совсем не чувствителен к бета- и гамма-индуцированным импульсам. В отличие от бета- и гамма-частиц, альфа-частицы рассеивают всю свою энергию в небольшой толще материала.

Сцинтилляторные детекторы для бета-излучения делаются в основном из органических материалов. В органическом сцинтилляторе световое излучение появляется в результате флуоресценции, когда молекула переходит из возбужденного состояния в невозбужденное, а возбуждение происходит за счет поглощения энергии от ионизирующего излучения. Молекулы, такие как производные от антрацена, транс-стильбена, пара-терфенила и фенил оксазола, являются одними из наиболее часто используемых компонент для сцинтилляторов. Органические молекулы растворяются в органических растворителях, поэтому могут быть использованы как жидкостные сцинтилляторы. Их классическое применение — в измерениях низкоэнергетического бета-излучения, например, трития, ^{14}C или ^{35}S . Здесь образец с испускающим бета-излучение радиоактивным элементом растворяется в сцинтилляторной жидкости или смешивается с ней. Испускаемое радиоактивным элементом бета-излучение переносит энергию через раствор к молекуле сцинтиллятора, которая излучает при этом свет, регистрируемый далее фотоумножителем. Органические сцинтилляторные молекулы могут также растворяться в органических мономерах, которые затем полимеризуют для создания пластикового сцинтиллятора самых разнообразных форм и размеров. Очень тонкие сцинтилляторы используются для детектирования альфа-излучения, а более толстые — для бета-излучения. Сцинтилляторные пластики большого объема используются в детектировании гамма-излучения, в частности — в дозиметрах радиоактивного излучения.

Другие неорганические сцинтилляторы, имеющие кристаллическую структуру (особенно активированный таллием йодид натрия, NaI:Tl), применяются при измерениях энергии гамма лучей. Такие детекторы можно выращивать в виде больших монокристаллов, которые имеют достаточно большую эффективность поглощения падающего гамма-излучения. Существует широкий спектр неорганических сцинтилляторов, например йодид цезия, активируемый таллием, CsI:Tl , германат висмута, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, и фторид бария, BaF_2 . Эти вещества используются в основном для гамма-измерений, но они могут быть также изготовлены в виде тонких окон в устройствах для подсчета заряженных (например, альфа или бета) частиц. В качестве обзора свойств и состава довольно большого числа реальных сцинтилляторов, включая вольфрамсодержащие типа CdWO_4 , можно порекомендовать [1292].

В табл. 22.4 приводятся данные о длине волны пикового значения спектра излучения и характеристическом времени послесвечения для различных сцинтилляторных материалов.

Таблица 22.4

Длина волны пикового значения спектра излучения и время послесвечения для различных сцинтилляторных материалов

Материал	λ_p (нм)	Время послесвечения
$Zn_2SiO_4:Mn$	525	24 мс
$ZnS:Cu$	543	35–100 мкс
$CdWO_4$	475	5 мкс
$CsI:Tl$	540	1 мкс
$CsI:Na$	425	630 нс
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	550	65 нс
$Lu_2SiO_5:Ce$	400	40 нс
$YAlO_3:Ce$	365	30 нс
$ZnO:Ga$	385	2 нс

Прямозонные полупроводники хотя и не могут дать большую эффективность, чем сцинтилляторы, но, тем не менее, позволяют получить довольно высокое временное разрешение во «время-пролетных» измерениях или электронной микроскопии быстрого сканирования.

22.2.4. Механизмы люминесценции. Самозахваченные экситоны

В строго ионных кристаллах, таких как NaI, дырки локализуются возле узлов кристаллической решетки благодаря поляронному эффекту. Сюда притягивается пространственно диффундирующий электрон, образуя самозахваченный экситон, который может излучательно рекомбинировать.

Самоактивирующиеся сцинтилляторы

В кристаллическую структуру таких материалов входят люминесцирующие компоненты. Испускание света здесь происходит на межионных переходах, например, $6p \rightarrow 6s$ в Bi^{3+} соединения $Bi_4Ge_3O_{12}$, и переходах с переносом заряда в случае $(WO_4)^{2-}$ в $CaWO_4$. При комнатной температуре эффективность сцинтилляции ограничивают безызлучательные конкурирующие процессы.

Активирующие ионы

В случае применения легирующих ионов, таких как Eu^{2+} в $YO_2S:Eu$, Ce^{3+} в $YAlO_3:Ce$ или Tl^+ в $NaI:Tl$, дырки и электроны, возбуждаемые падающим коротковолновым излучением, захватываются на более мелкие уровни тех же ионов с возможностью излучательной рекомбинации в случае Eu и Ce^1) $5d \rightarrow 4f$ для $Tl^3P_{0,1} \rightarrow S_0$. Одним из лучших по эффективности преобразования является соединение $CsI:Tl$ — 64,8 фотонов/кэВ [1293].

Остовно-валентная люминесценция

В некоторых материалах, например BaF_2 , CsF , $BaLu_2F_8$, энергетический зазор между валентной зоной и верхней зоной атомного остова меньше фундаментальной запрещенной зоны. Излучательный переход возникает, когда электрон из валентной

¹) Этот переход является дипольно-разрешенным для Ce и частично запрещенным для Eu.

зоны заполняет дырку в верхнеосновной зоне, которая, в свою очередь, появилась вследствие поглощенного излучения. Световая эффективность ограничена величиной порядка 2 фотона/кэВ.

Полупроводниковые рекомбинационные процессы

Свободные экситоны или экситоны, связанные с примесями, могут рекомбинировать излучательно. Этот процесс имеет наибольшую эффективность при низких температурах. При комнатной температуре эмиссия намного слабее (примерно в 10 раз), поскольку экситоны становятся несвязанными или диссоциированными. Для сильно легированных полупроводников *p*-типа, например, CdS:In , характерна рекомбинация между электронами на донорных уровнях и дырками. ZnO:Ga обладает эффективностью порядка 15 фотонов/кэВ и начальным откликом (около 2,4 фотонов/кэВ, излучаемых в первые 100 пс). Люминесценция может происходить и на переходах в донорно-акцепторных парах, в частности, в PbI_2 с эффективностью порядка 3 фотонов/кэВ при 10 К. Изоэлектронные примеси, такие как азот в GaP:N и теллур в CdS:Te , притягивают сначала электрон, а затем дырку. В ZnS:Ag и ZnS:Cu доминирует рекомбинация за счет переходов между зоной (проводимости) и ловушкой. При наличии дополнительных примесей, например в CdS:In,Te , индий отдает электроны на примесные уровни, откуда эти электроны рекомбинируют с дырками, захваченными в теллуре.

22.3. Светодиоды

22.3.1. Введение. Светоизлучающие диоды (светодиоды, LED) — это полупроводниковые приборы, в которых рекомбинация инжектированных носителей сопровождается излучением света. Процесс рекомбинации, который приводит к излучению света, может происходить либо за счет межзонной рекомбинации, либо благодаря примесной — экситонам, связанным с примесями. Люминесценция на примесях может иметь место и при ударной ионизации. Более подробное рассмотрение светоизлучающих диодов можно найти в [1294], ранние публикации — в [1295], а последние — в [1296, 1297]. В основном это LED на *p-p*-переходах, хотя имеются и некоторые приборы на МДП-структурах [1298, 1299].

22.3.2. Спектральные диапазоны. Сферы применения светодиодов можно разделить по цвету их излучения. На рис. 22.4, *a* показана стандартная яркостная чувствительность $V(\lambda)$ человеческого глаза (ср. с рис. 22.1, *a*). В области видимого спектра (400–750 нм) наблюдаемая яркость светодиода непосредственно зависит от этой чувствительности. Она имеет наибольшее значение в зеленой области (555 нм) и сильно уменьшается к красной и синей областям спектра.

Наиболее важные спектральные диапазоны и области применения светодиодов:

- инфракрасный диапазон ($\lambda > 800$ нм): дистанционное управление, оптопары, передача данных в недорогих устройствах, инфракрасные интерфейсы;
- видимый диапазон: светодиодные индикаторы, освещение ¹⁾ (помещения, здания, автомобили), белые светодиоды с широким спектром;
- ультрафиолетовый диапазон ($\lambda < 400$ нм): накачка фосфоров для светодиодов, излучающих белый свет, биотехнология.

¹⁾ Прорыв светодиодов белого излучения на рынке осветительных приборов вполне может привести глобально к снижению стоимости приборов освещения примерно на $\$10^{11}$ или уменьшению потребления энергии на 120 ГВт.

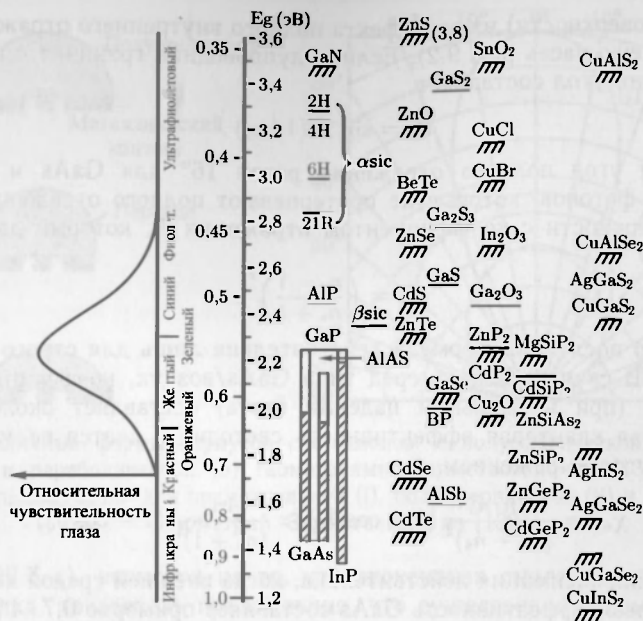


Рис. 22.4. Покрывание спектра различными полупроводниковыми материалами. Печатается с разрешения из [389], © 1981 Wiley

На рис. 22.4 показаны полупроводники, которые потенциально могут быть использованы для генерации света в различных спектральных диапазонах. Полупроводники, которые используются в настоящее время для излучения цветов видимого спектра, это красный-желтый: GaAsP/GaAs и, непосредственно в настоящее время, AlInGa/GaP;

- желтый-зеленый: GaP:N;
- зеленый-синий: SiC и, непосредственно в настоящее время, GaN, InGaN;
- фиолетовый: GaN;
- ультрафиолетовый: AlGaIn.

22.3.3. Квантовая эффективность. Полная квантовая эффективность η есть число фотонов, излученных прибором, приходящихся на одну инжектированную пару электрон-дырка. Она дается произведением *внутренней* квантовой эффективности η_{int} и эффективности светоизвлечения χ_{ex} :

$$\eta_{\text{ext}} = \chi_{\text{ex}} \eta_{\text{int}}. \quad (22.5)$$

Внутренняя квантовая эффективность есть число генерированных фотонов (внутри полупроводника), приходящихся на одну инжектированную электронно-дырочную пару. Высокое качество материала, низкая плотность дефектов и низкая концентрация ловушек являются существенными факторами для достижения возможно большей величины η_{int} . Рекомбинационный ток в р-п-диоде описывается приведенной ранее формулой (20.117). Эффективность светоизвлечения есть число фотонов, покидающих пределы прибора, поделенное на общее число генерированных фотонов. Наиболее значимым фактором в оптимизации χ_{ex} светодиода является его геометрия.

Вследствие довольно большого показателя преломления полупроводников ($n_s \sim 2,5-3,5$), свет может покинуть полупроводник только под небольшим углом θ_c

(от нормали к поверхности) из-за эффекта полного внутреннего отражения (ср. (9.3), а также см. правую часть рис. 9.2). Если полупроводник граничит с воздухом ($n_1 \approx 1$), критический угол составляет

$$\theta_c = \sin^{-1}(1/n_s). \quad (22.6)$$

Критический угол полного отражения равен 16° для GaAs и 17° для GaP. Вдобавок часть фотонов, которые не претерпевают полного отражения, отражается обратно от поверхности с коэффициентом отражения R , который дается формулой (ср. 9.7)

$$R = \left(\frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2. \quad (22.7)$$

Заметим, что последняя формула действительна лишь для строго вертикального падения света. В случае раздела сред типа GaAs/воздух, коэффициент отражения от поверхности (при нормальном падении света) составляет около 30%. Таким образом, внешняя квантовая эффективность светодиода дается величиной $(1 - R)$, а критический угол выражением

$$\chi_{\text{ex}} = \frac{4n_1n_s}{(n_1 + n_s)^2} (1 - \cos \theta_c) \approx \frac{4n_s}{(n_s + 1)^2} (1 - \cos \theta_c). \quad (22.8)$$

Последняя аппроксимация действительна, когда внешней средой является воздух. Внешняя квантовая эффективность GaAs составляет примерно $0,7 \cdot 4\% \approx 2,7\%$. Следовательно, только малая часть генерированных фотонов может покинуть кристалл и составить собственно излучение светодиода.

22.3.4. Проектирование светодиодов. Описываемые ниже стратегии разработки позволяют существенно повысить эффективность светоизлучения (рис. 22.5) и, следовательно, результирующий КПД светодиодов.

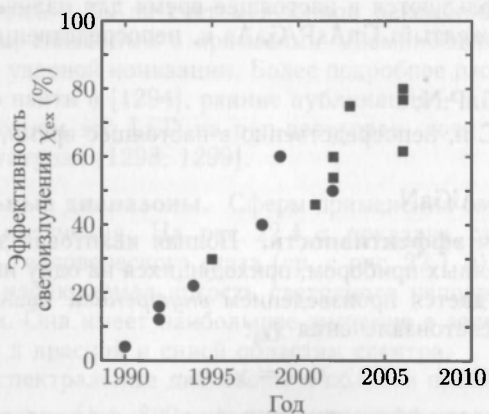


Рис. 22.5. Историческое развитие эффективности преобразования электрической мощности в световую светодиодами AlGaInP (кружки) и InGaN (квадратики) [1297]

Непланарные поверхности

Проблема полного отражения может быть (частично) решена (рис. 22.6), если поверхность кристалла неплоская. Сферически полированные чипы являются здесь очевидным, но довольно дорогим, квазирешением. Похожую роль в решении этой проблемы играет сферичность эпоксидной герметизации стандартного корпуса свето-

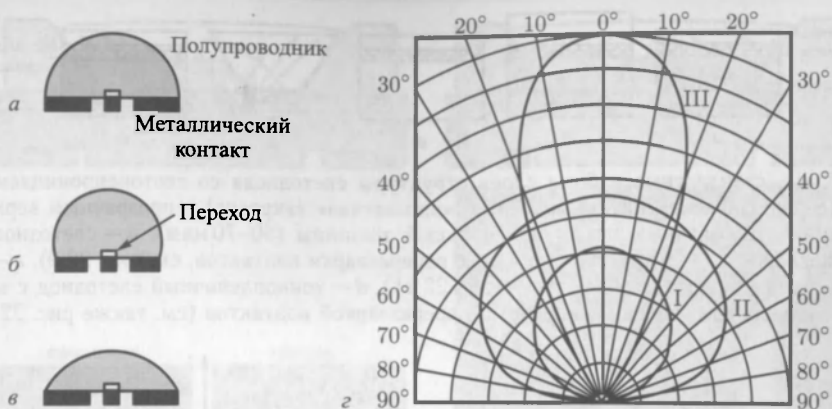


Рис. 22.6. Различные формы корпусов светодиодов: с полусферической (а), усеченно-сферической (б) и параболической (в) геометриями. Заимствовано из [1300]. г — диаграммы направленности излучения для прямоугольной (i), полусферической (ii) и параболической (iii) геометрий. Заимствовано из [1301]

диода (рис. 22.7, а), несмотря на то, что эпоксидная смола имеет меньший, чем у полупроводника, показатель преломления, что существенно сказывается на формировании светового пучка.

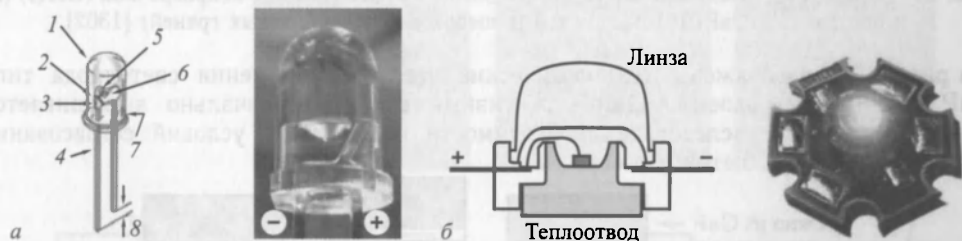


Рис. 22.7. а — стандартное корпусирование светодиодов (схематическое изображение и фотография в увеличении). б — монтаж светодиода большой мощности (схематическое изображение и фотография светодиода Luxeon®)

Геометрия чипа с прозрачным покрытием большой толщины

Квантовая эффективность светодиода может быть увеличена до 10–12%, если верхний прозрачный слой изготавливать с гораздо большей толщиной (рис. 22.8, б) — 50–70 мкм, а не несколько микрон. Однако для светодиодов большой площади этот способ не столь эффективен, так как в этом случае необходимая толщина становится слишком большой.

Прозрачная подложка

Отражение фотонов не причиняет существенного ущерба квантовой эффективности, если не происходит потери отраженных фотонов за счет их поглощения в подложке. На рис. 22.8 схематически показана эволюция развития конструкции светодиодного чипа (кристалла). На рис. 22.9 показано сравнение траекторий света для случаев непрозрачной и прозрачной подложек. Последняя обеспечивает более высокую квантовую эффективность вследствие эффекта «вторичного переизлучения» фотонов. При этом возможно достижение эффективностей порядка 22–25%.

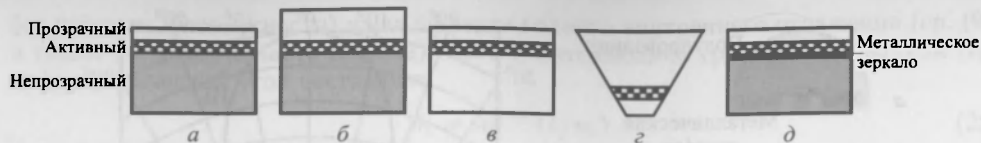


Рис. 22.8. *а* — стандартные наборы слоев структуры светодиода со светонепроницаемой подложкой (серая закрашка), активным слоем («шахматная» закрашка) и прозрачным верхом. *б* — конструкция с прозрачным покрытием большой толщины (50–70 мкм). *в* — светодиод с прозрачной подложкой (достигается с помощью переразварки контактов, см. рис. 22.9), *г* — особая форма корпуса и кристалла (см. также рис. 22.11). *д* — тонкопленочный светодиод с металлическим зеркалом (черная закрашка) и переразваркой контактов (см. также рис. 22.12)

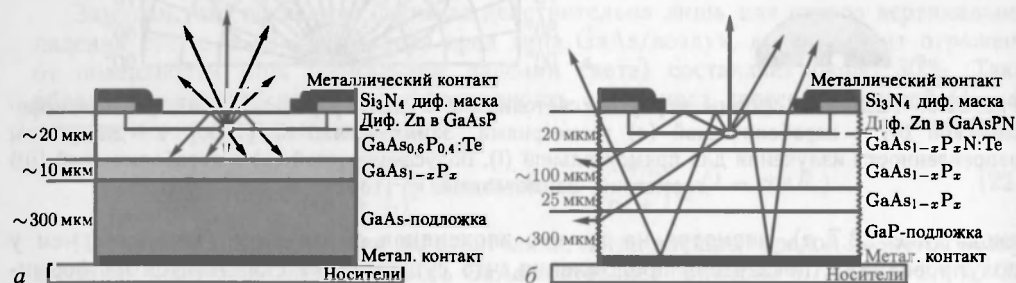


Рис. 22.9. Сравнение траекторий света в светодиодах на базе GaAsP с непрозрачной (GaAs) (*а*) и прозрачной (GaP) (*б*) подложкой (с шероховатостью боковых граней) [1302]

На рис. 22.10 изображены технологические этапы изготовления светодиода типа GaP с активным слоем AlGaInP. Активный слой первоначально выращивается на GaAs-подложке вследствие необходимости обеспечения условий согласования кристаллических решеток.

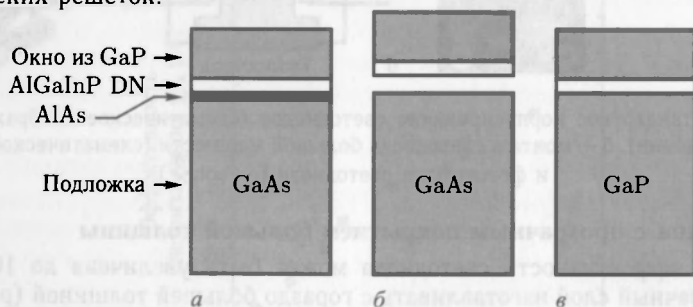


Рис. 22.10. Схема изготовления красных светодиодов повышенной яркости: *а* — AlGaInP двойная гетероструктура (DH) с GaP-окном на GaAs-подложке (выращивание с помощью MOCVD: химического осаждения из паровой фазы методом разложения металлоорганических соединений). *б* — снятие с подложки при помощи травления жертвенного слоя AlAs фтористоводородной кислотой (HF). *в* — прикрепление к подложке GaP (прозрачной для красного света)

Непрямоугольная геометрия чипа

Использование инверсионных конструкций светодиодов, смонтированных на отражателе (зеркале), позволяет достичь довольно высокой эффективности светоизвлечения (> 50%). Типовые конструкции серийно выпускаемых светодиодов показаны на рис. 22.11.

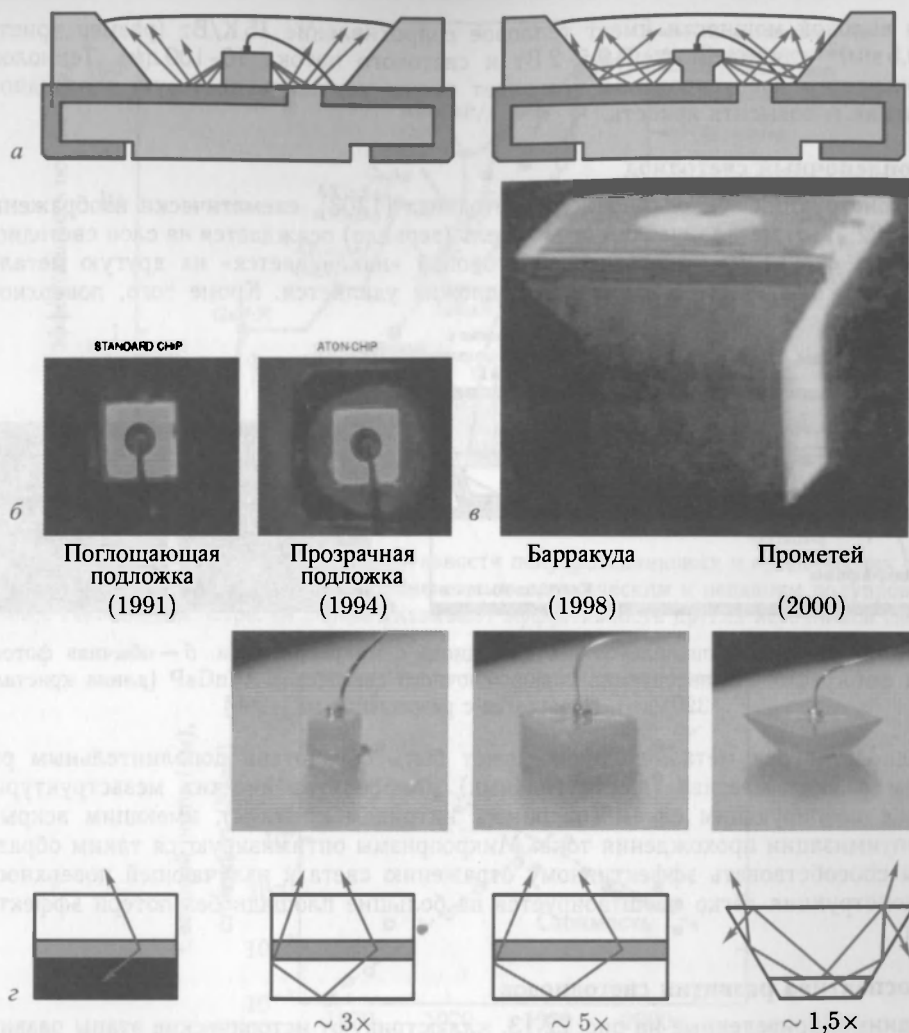


Рис. 22.11. Оптимизация выхода света (внешней квантовой эффективности) за счет особой трехмерной формы конструкции светодиодного кристалла, *а* — схема, *б* — сравнение распределения света по площади излучения и *в* — изображение чипа ATON в сканирующем электронном микроскопе. Печатается с разрешения из [1304]. *г* — стадии разработки, ведущие к созданию светодиода с формой перевернутой усеченной пирамиды (Prometheus). Числа внизу показывают улучшение выхода потока фотонов. Заимствовано из [1305]

Увеличение квантовой эффективности позволяет устройствам работать на более высокой выходной мощности. Если еще относительно недавно светодиоды обеспечивали мощность только в несколько милливатт, то теперь стала возможной работа в режиме выходной мощности около ~ 1 Вт (светодиоды высокой яркости). Использование больших токов заставляет оснащать конструкцию крепления светодиода необходимым теплоотводящим элементом (рис. 22.7, б). В то время как стандартный корпус имеет тепловое сопротивление около 220 К/Вт (размер кристалла светодиода $(0,25 \text{ мм})^2$ для мощностей 0,05–0,1 Вт и светового потока 0,2–2 лм), корпус свето-

диода высокой мощности имеет тепловое сопротивление 15 К/Вт (размер кристалла $(0,5\text{ мм})^2$ для мощностей 0,5–2 Вт и светового потока 10–100 лм). Технология неэпоксидного корпусирования позволяет также улучшить цветовую однородность излучения и повысить яркость.

Тонкопленочный светодиод

В конструкции тонкопленочного светодиода [1303], схематически изображенной на рис. 22.12, *а*, металлический отражатель (зеркало) осаждается на слои светодиода. Затем эта структура металлической стороной «наклеивается» на другую металлизированную подложку, а первичная подложка удаляется. Кроме того, поверхность

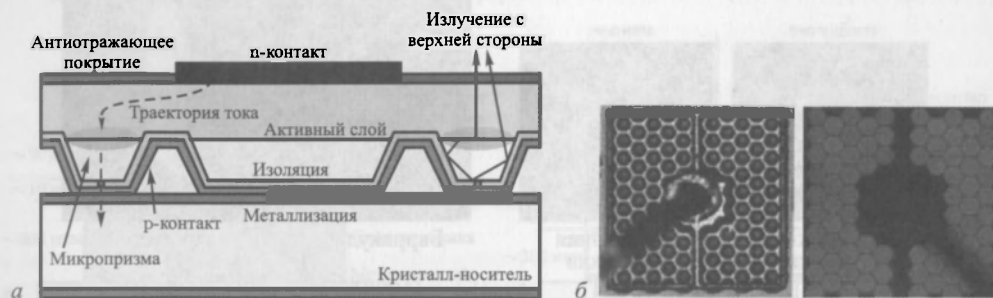


Рис. 22.12. *а* — схема тонкопленочного светодиода с микропризмами. *б* — обычная фотография и фотография люминесценции тонкопленочного светодиода AlInGaP (длина кристалла: 320 мкм). Печатается с разрешения из [1306]

светодиода (перед металлизацией) может быть обработана дополнительным рифлением в виде массива (шестиугольных) микропризматических мезоструктурных ячеек с изолирующим слоем (например, нитридом кремния), имеющим вскрытия для оптимизации прохождения тока. Микропризмы оптимизируются таким образом, чтобы способствовать эффективному отражению света к излучающей поверхности. Эта конструкция легко масштабируется на большие площади без потери эффективности.

Ретроспектива развития светодиодов

Данные, приведенные на рис. 22.13, иллюстрируют исторические этапы развития светодиодов на основе различных материалов в части повышения эффективности преобразования электрической мощности в световой поток. Они показывают, что за последние 40 лет яркость свечения светодиодов увеличивалась примерно в 22 раз за каждые 10 лет, а их цена падала в 10 раз (рис. 22.14). В настоящее время назрела необходимость повышения эффективности светодиодов зеленого спектрального диапазона, поскольку на данный момент их яркость существенно уступает светодиодам синего и красного диапазонов (рис. 22.15).

22.3.5. Светодиоды с излучением белого света. Существуют различные возможности заставить светодиод излучать белый свет, как это показано схематически на рис. 22.16 цветной вклейки. Наиболее широкая цветовая гамма и настраиваемая точка белого могут быть реализованы комбинированием светодиодов с красным, зеленым и синим излучением (рис. 22.16, *а*). Используя синий светодиод и люминофор с желтым излучением (рис. 22.16, *б* и 22.17, *а, б*), можно получить излучение белого света, спектр которого, однако, не слишком близок к спектру излучения абсолютно черного тела (рис. 22.17, *в*). Лучший синтез цвета можно получить путем



Рис. 22.15. Спектральное распределение эффективности освещения светодиодами из различных материалов по сравнению с другими источниками света [1307]

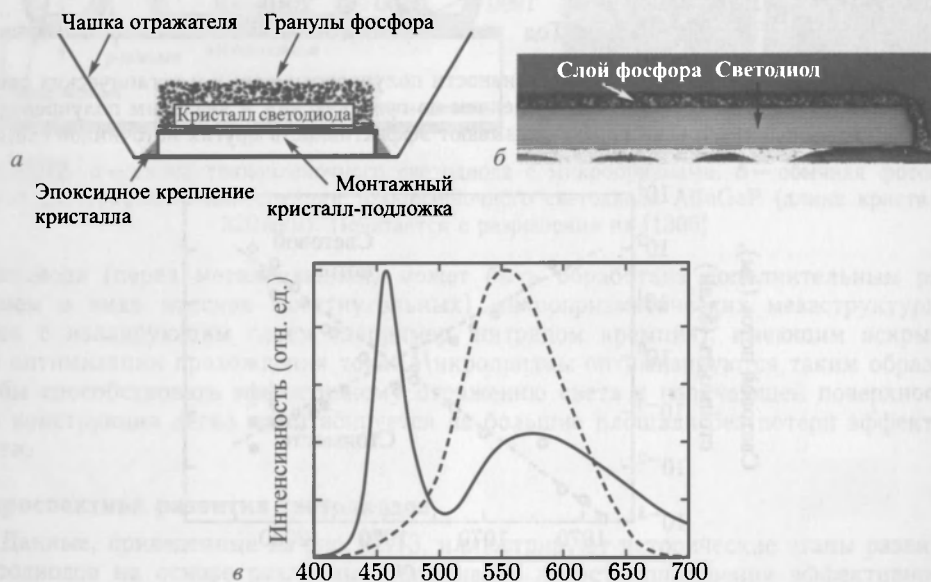


Рис. 22.17. а — схема и б — фотография сечения светодиода Luxeon®. Из [1305]. в — спектр (непрерывная линия) «белого» светодиода, в котором синий светодиод осуществляет накачку люминофора желтого свечения, в сравнении с кривой чувствительности глаза $V(\lambda)$ (штриховая линия). Заимствовано из [1306]

широкую гамму разнообразных цветов (управляемый цвет), например розовый, либо другие конкретные цвета, требуемые, скажем, в корпоративной рекламе.

Цвет излучения «белого» светодиода зависит от условий эксплуатации. На рис. 22.18, а показана зависимость интенсивности свечения такого светодиода от величины протекающего через него постоянного тока. На рис. 22.18, б показаны изменения координат цветности «белого» спектра светодиода при различных постоянных токах. Для того чтобы избежать этих эффектов, через светодиод, как правило, пропускают импульсные токи с постоянной амплитудой и частотой повторения, достаточной, чтобы обеспечить нужное изображение, видимое человеческим глазом

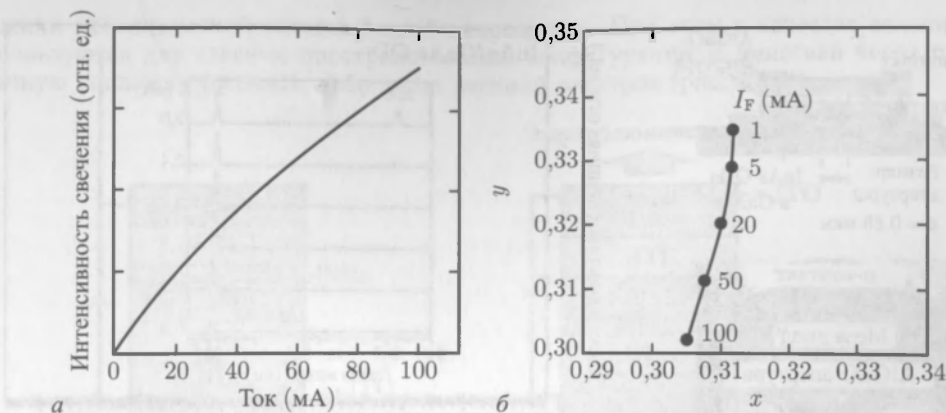


Рис. 22.18. а — интенсивность свечения «белого» светодиода (NSCW215) в зависимости от величины прямого постоянного тока. б — координаты цветности CIE при различных значениях постоянного тока (согласно обозначениям). Данные приведены из [1311]

без заметного мерцания, например 100 Гц. Интенсивность свечения светодиода при этом модулируется посредством изменения ширины импульса, т.е., в данном случае в пределах 0–10 мс (ШИМ, широтно-импульсная модуляция).

Одним из основных достоинств светодиодов является их достаточно большое время жизни, сравнимое с долговечностью галогенных (около 2000 часов), ксеноновых (10000 часов) или флуоресцентных (6000–10000 часов) источников света. Так, например, компания Philips Limited в проектах (белый LUXEON®, K2 LEDs) гарантирует сохранение не менее 70% исходной светоотдачи (при токе 1 А) после 50000 часов эксплуатации при температуре перехода $T_j \leq 120^\circ\text{C}$ [1309]. Близкие параметры долговечности дает и фирма OSMAR [1310] для белых светодиодов большой мощности (рис. 22.19).

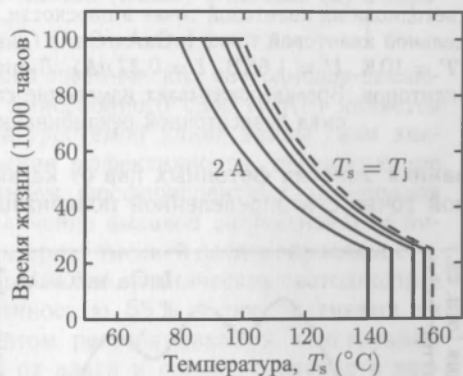


Рис. 22.19. Время жизни (70% светимости от номинала) как функция температуры внешнего контакта T_s (для белого светодиода Diamond Dragon®) при различных токах (0,3, 0,7, 1,4 и 2,0 А, сплошные линии справа налево), штриховая линия — малый управляющий ток и $T_s = T_j$ [1310]

22.3.6. Светодиоды на квантовых точках. Квантовые точки являются интересной активной средой для светодиодов, что обусловлено особенностями их спектральной характеристики.

Сверхузкая спектральная эмиссия

Светодиод на отдельной квантовой точке имеет уникальный спектр, состоящий из одной спектральной линии, по крайней мере, при низких температурах [1312], обусловленный экситонной рекомбинацией, как показано на рис. 22.20. Такой диод может по требованию поставлять единичные фотоны и использоваться как фотонный источник в устройствах квантовой криптографии. При более высоких токах в спектре появляется и биэкситонная линия. В работах [1313, 1314] наблюдалась стимулиро-

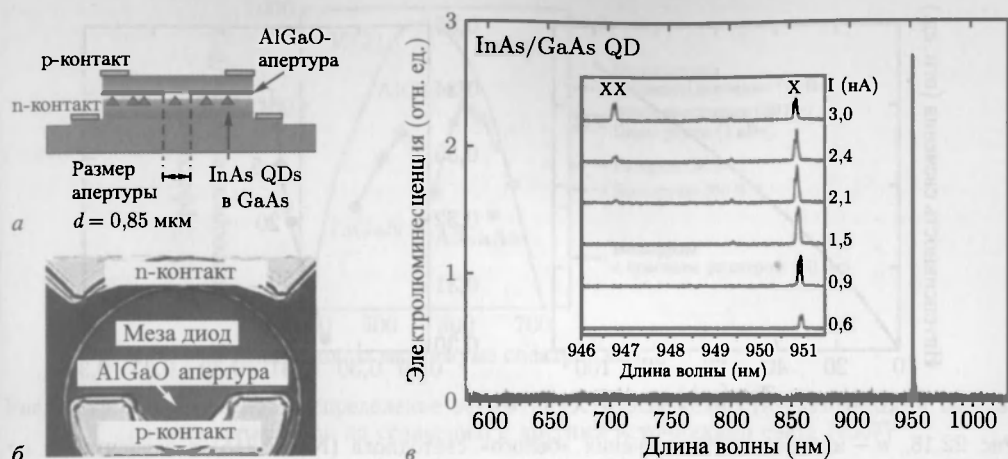


Рис. 22.20. *а* — схематическое поперечное сечение светодиода на квантовых точках QD. Ток подается к отдельным QD через оксидную аперттуру. *б* — SEM-образ (во вторичных электронах) светодиода на квантовой точке в плоскости. *в* — спектр люминесценции (EL) светодиода на отдельной квантовой точке InGaAs/GaAs (диаметр оксидной аперттуры 0,85 мкм, толщина 60 нм) ($T = 10\text{ K}$, $U = 1,65\text{ В}$, $I = 0,87\text{ нА}$). Линия излучения отвечает рекомбинации нейтральных экситонов. Врезка показывает изменение спектра с увеличением тока инжекции и появление пика биэкситонной рекомбинации ($XX \rightarrow X$) при больших токах [1316]

ванная эмиссия фотонных пар от каскадоподобной XX и X рекомбинации в квантовой точке с неопределенной поляризацией, связанной с вырождением эмиссионных энергий X и XX [1315] (ср. рис. 13.33).

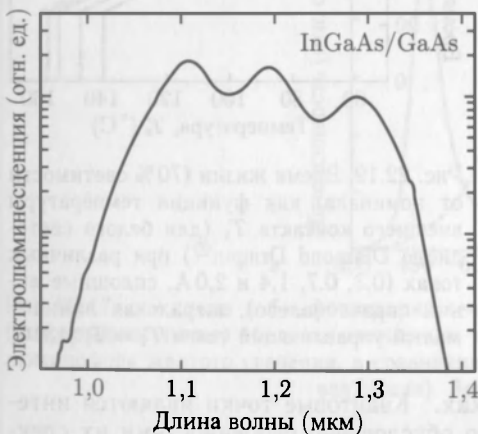


Рис. 22.21. Спектр электролюминесценции светодиода на квантовых точках с расширенным спектральным диапазоном (при 5 кА/см^2) [1319]

Сверхширокая спектральная эмиссия

Светодиоды, использующие эмиссию из ансамбля квантовых точек, обладают сравнительно широким спектром, обусловленным неоднородным уширением за счет флуктуаций размера квантовых точек (ср. рис. 13.36). Кроме того, при этом следует принимать во внимание и наличие в системе нескольких ансамблей квантовых точек с различающимися средними частотами световой эмиссии, например, в структурах с пакетированным расположением слоев, содержащих квантовые точки [1317]. В этих конструкциях и могут быть реализованы светодиоды с ультрашироким спектром электролюминесценции (рис. 22.21).

22.3.7. Органические светодиоды.

Органические светоизлучающие диоды (OLED) изготавливаются на основе органических полупроводников. В качестве пионерских здесь следует отметить работы Танга и Слайки [1386, 1318], использовавших структуры, типичное расположение функциональных слоев в которых показано на рис. 20.55. Свет излучается через анод (прозрачный ITO-слой), в то время как

нижний металлический катодный слой непрозрачен. При этом в качестве основных используются две главные пространственные конфигурации: с эмиссией через прозрачную подложку (стекло), либо через верхний электрод (рис. 22.22).

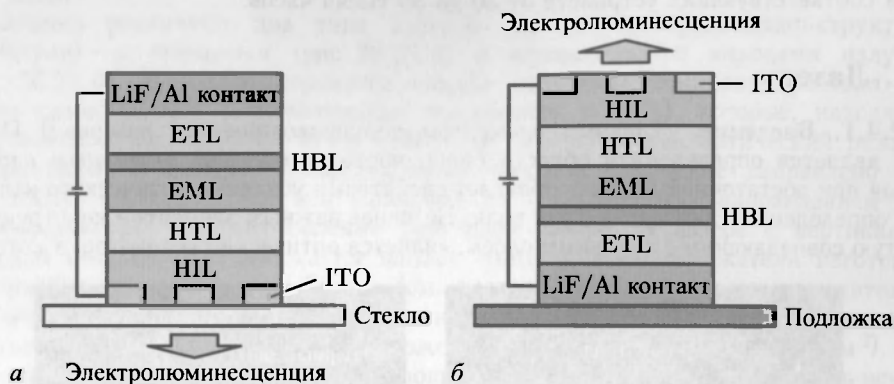


Рис. 22.22. Типичные конструкции органических светодиодов (OLED) с тыловой (а) и верхней (б) эмиссией

Принципы оптимизации функциональных слоев органических светодиодов заключаются в следующем. Критерием оптимизации эмиссионного слоя (EML) является эффективность излучательной рекомбинации на требуемой длине волны (или диапазоне длин волн) излучения. Рекордные значения эффективности, превышающие 100 лм/Вт (рис. 22.13) получены с использованием фосфорисцентных материалов (Раздел 16.5). Контакты оптимизируются на получение высокой эффективности инжекции носителей, а транспортные слои — по критерию высокой электропроводности.

В конце 2007 года были изобретены прозрачные белые органические светодиодные (OLED) панели [1320] (рис. 22.23, а) с прозрачностью 55 % и перспективами ее последующего улучшения. Критическим элементом разрабатываемых конструкций OLED является защита функциональных слоев от влаги и соприкосновения с воздухом, что достигается инкапсулированием в стекла. Продемонстрированы также гибкие органические светодиодные панели на полимерных подложках с инкапсуляцией (рис. 22.23, б). OLED технология в настоящее время широко используется

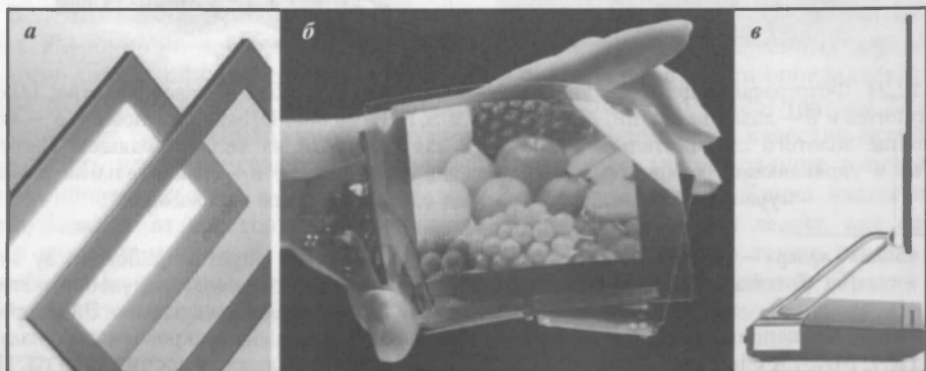


Рис. 22.23. а — прозрачная панель органических светодиодов [1320], б — гибкий OLED дисплей [1321], в — OLED TV толщиной 3 мм, диагональ 11 дюймов [1322]

для малых дисплеев в цифровых камерах и мобильных телефонах. Появляется возможность создания сверхтонких телевизионных панелей толщиной в несколько мм (рис. 22.23, в) с выходом на рынок в 2010–2011 годах. При этом ожидается время жизни соответствующих устройств от 30 до 50 тысяч часов.

22.4. Лазеры

22.4.1. Введение. Главным элементом полупроводниковых лазеров¹⁾ [1323, 1324] является определенная область (зона, часто называемая *активным слоем*), которая при достаточной накачке обладает свойствами усиления оптического излучения в определенном диапазоне длин волн. Не менее важным элементом конструкции, зачастую совпадающим с активным слоем, является оптический резонатор, в котором

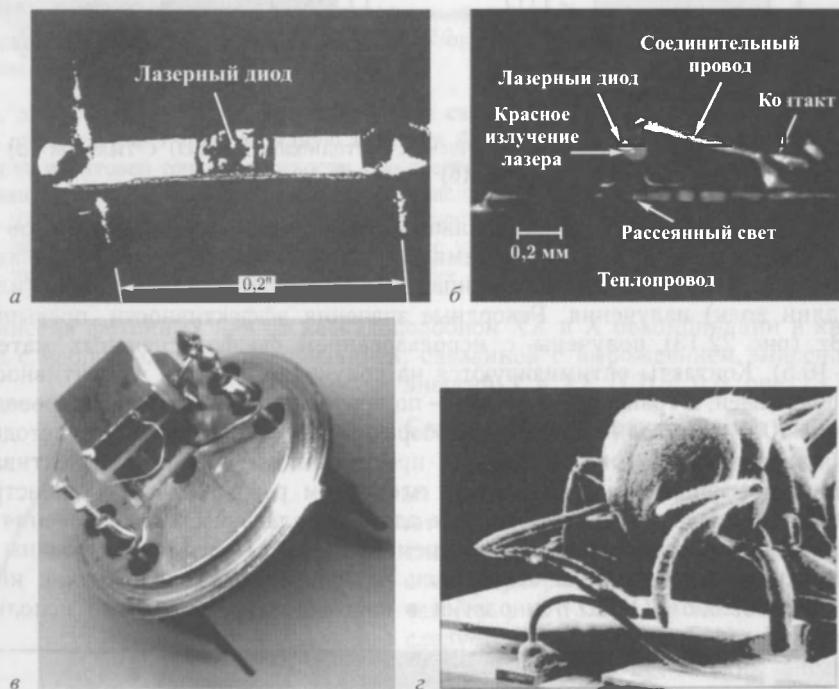


Рис. 22.24. Фотографии первых полупроводниковых лазеров, 1962: а — лазер на GaAs, Lincoln Laboratories и б — лазер на GaInP, N. Holonyak и S. F. Bevacqua, Urbana Champaign. в — лазер (на конце золотого соединительного провода), закрепленный на теплоотводящем элементе Пельтье и управляющая микросхема, Лейпцигский университет. г — сравнительные размеры муравья и кристалла лазера (под соединительным проводом)

¹⁾ Слово «лазер» — «LASER» является сокращением названия «light amplification by simulated emission of radiation» (усиление света посредством стимулированного излучения). Усиление, основанное на стимулированном излучении, было теоретически предсказано Эйнштейном в 1917 году. Концепция лазера была впервые исследована в диапазоне микроволнового излучения (1954, MASER с использованием аммония, Ч. Х. Таунс, Нобелевская премия 1964 г.). Первым лазером с излучением в оптическом диапазоне (1958, патент США № 2,929,922, выданный авторам А. L. Schawlow, Ch. H. Townes) был рубиновый лазер, разработанный в 1960 году Т. Мейманом.

волна отражается вперед и назад, что отвечает оптической обратной связи. Часть волн, которая покидает полупроводник, формирует лазерный пучок. Некоторые из первых полупроводниковых лазеров, а также способ их монтажа, показаны на рис. 22.24.

Обычно различают два типа лазеров (по их пространственно-структурной геометрии) — с *торцевым* (рис. 22.25, а) и *вертикальным* выходами излучения (рис. 22.25, б). В случае торцевого выхода излучение покидает кристалл через грани скола {110}¹⁾ (отражательная способность $\approx 30\%$), которые, находясь на противоположных сторонах этого кристалла, действуют как оптический резонатор Фабри–Перо. В лазерах с вертикальным выходом излучение направлено вдоль оси (001), поскольку эта ось совпадает со (стандартным) направлением роста гетероструктуры при изготовлении кристалла лазера. В лазере с вертикальным выходом (VCSEL — vertical cavity surface emitting laser) отражатели изготовлены из диэлектрических зеркал Брэгга (см. раздел 18.1.4), имеющих отражательную способность $R > 99,6\%$. При нанесении на хотя бы одну из граней антиотражающего покрытия полупроводниковый лазер может работать с внешним резонатором²⁾. Когда обе грани покрыты антиотражающим покрытием, оптическая обратная связь исчезает и кристалл может работать в качестве оптического усилителя (см. раздел 22.5).

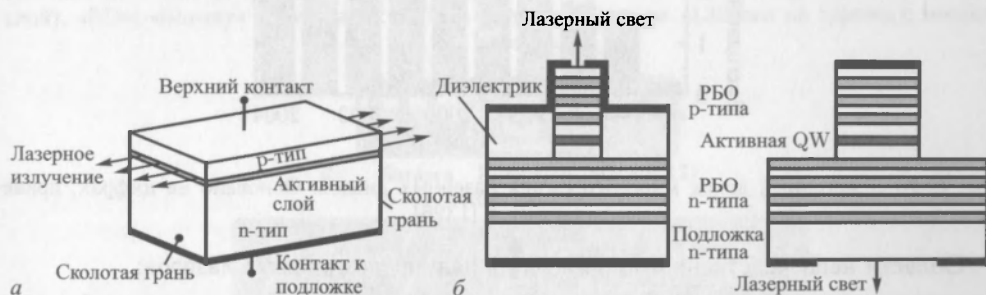


Рис. 22.25. а — схематическое изображение полупроводникового лазера с торцевым резонатором. б — схематическое изображение лазера с вертикальным резонатором, когда излучение выходит сквозь верхнюю грань кристалла (изображение слева) и нижнюю грань, через подложку (изображение справа). Области, закрашенные черным цветом, обозначают металлические контакты

Большинство лазеров — это р–п–диоды, поэтому их и называют лазерными диодами. Их принцип действия основан на усилении излучения межзонных переходов, поэтому длина волны излучения в большей или меньшей степени определяется шириной запрещенной зоны полупроводника. Каскадный лазер [1325] (раздел 22.4.16) представляет собой униполярную структуру со сверхрешеткой в качестве активного слоя. Здесь усиление создают межподзонные переходы (происходящие в основном в зоне проводимости и в меньшей степени в валентной зоне). Длина волны излучения зависит от расстояния (по энергии) между подзонами и лежит, как правило, в дальнем и среднем инфракрасных диапазонах. Возможно также расширение диапазона до терагерцового и даже до коротковолнового излучений. Третий тип лазеров — это лазер на «горячих дырках» (раздел 22.4.17) (изготавливаемый обычно

¹⁾ Или вытравленные грани в любом возможном направлении.

²⁾ Используя внешние резонаторы, можно управлять свойствами лазера, например подстраивать длину волны излучения.

из р-легированного германия), который может рассматриваться как униполярный и работает только в магнитном поле, излучая в терагерцевом диапазоне.

22.4.2. Применение лазеров. На рис. 22.26 показан мировой ежегодный объем рынка лазерных диодов. Скачок продаж после 2000 года произошел вследствие прорыва в Интернет-технологиях. Ежегодный объем продаж «недиодных» лазеров (газовых, рубиновых, эксимерных и т. д.) в настоящее время достаточно стабилен и составляет около 2 миллиардов долларов США. Таким образом, полупроводниковым лазерам принадлежит большая часть от проданных лазеров всех типов.

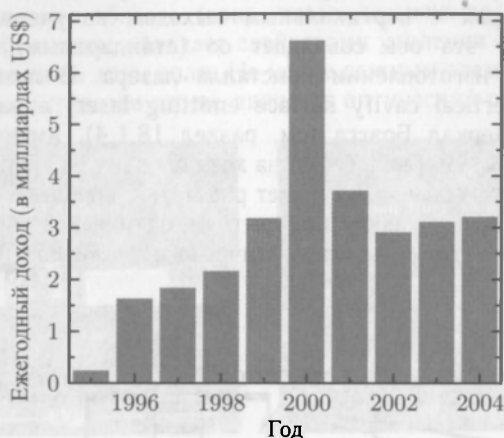


Рис. 22.26. Ежегодный доход мирового рынка лазерных диодов. Основано на цифрах, приведенных в [1326]

Области непосредственного применения полупроводниковых лазеров:

- передатчики оптической связи, главным образом волоконные с типичной скоростью передачи данных 10 Гбит/с, а в специальных устройствах до 40 Гбит/с;
- хранение информации на оптических носителях и ее чтение (CD, DVD, BD ¹⁾) при помощи излучения с наиболее (насколько это возможно) короткой длиной волны, как показано на рис. 22.27, на момент написания книги — 405 нм;
- накачка твердотельных лазеров, обычно в диапазоне 910 или 940 нм для лазеров Nd:YAG;
- в переносных проекторах, лазерном TV, развлекательной аппаратуре;
- лазерные указки, см. рис. 22.28. В простейшем случае в указке с красным лучом осуществляется коллимация красного излучения лазерного диода на GaAs. В указке с зеленым лучом инфракрасный диод осуществляет накачку кристалла Nd:YAG или Nd:YVO₄. Затем осуществляется двукратное повышение частоты излучаемого пучка, как правило, при помощи кристалла КТiОРО₄ (КТР);
- медицинские приборы с различными рабочими длинами волн; для офтальмологии, дерматологии, косметологии (удаление волос и татуировок);
- дистанционное управление, определение местоположения объекта, дистанционные измерения, печать, аппаратура для научных исследований.

¹⁾ Шестнадцать миллионов 405 нм лазерных диодов было отгружено потребителям в 2006–2008. Из них восемьдесят пять процентов пошли в устройства SONY PS3, а остальные — в HD-DVD и другие Blu-ray™ диски (BD) плееров.

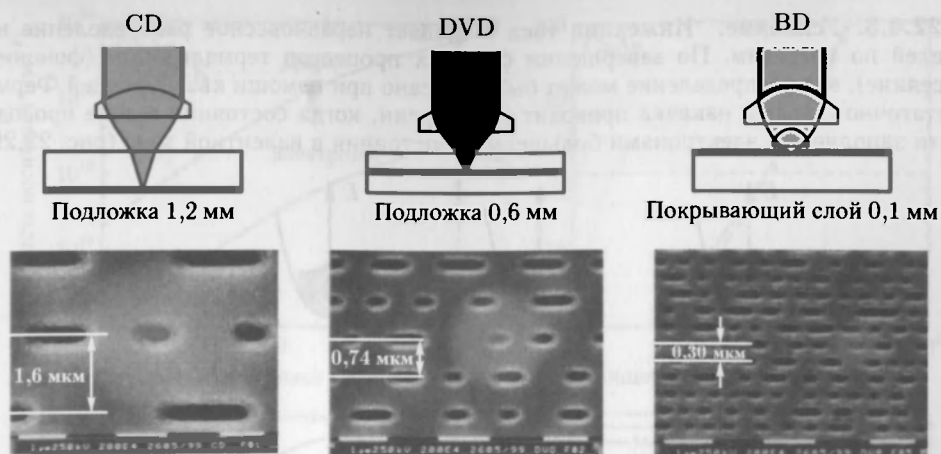


Рис. 22.27. Эволюция технологии оптических носителей данных, «CD»: компакт-диск (лазер: 780 нм, плотность записи: 1,6 мкм на дорожку, емкость: 0,7 ГБ), «DVD»: цифровой универсальный диск (лазер: 635–650 нм, плотность записи: 0,74 мкм на дорожку, емкость: 4,7 ГБ на слой), «BD»: «Blu-ray» диск (лазер: 405 нм, плотность записи: 0,32 мкм на дорожку, емкость: 27 ГБ на слой)

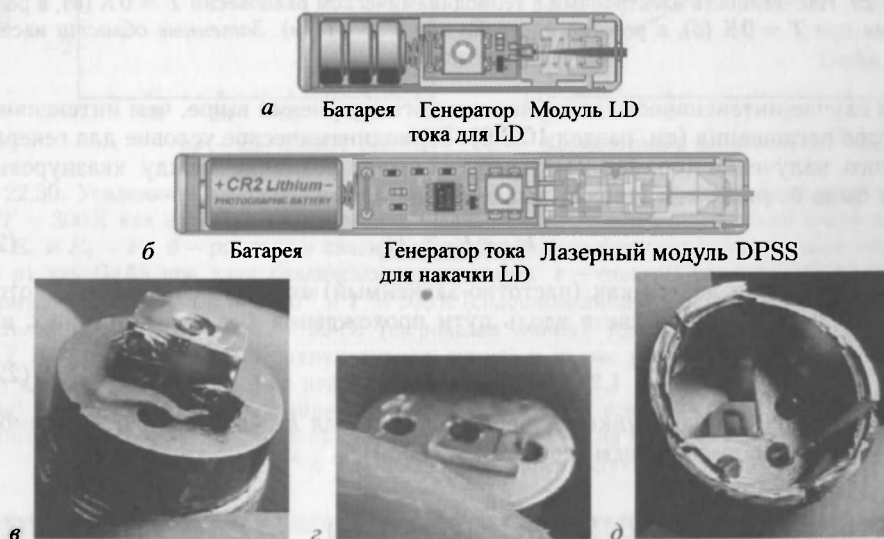


Рис. 22.28. а — внутреннее устройство лазерной указки с красным лучом, б — внутреннее устройство лазерной указки с зеленым лучом. Детали лазерной указки с зеленым лучом: в — диод для накачки лазера, г — кристалл YVO_4 , д — КТР-удвоитель частоты излучения

Рынок фотонных устройств намного более динамичен, чем рынок обычной электроники. Примером является быстрое изменение доминирующего применения лазеров в различных устройствах. Для диодных лазеров наиболее заметной оказалась смена акцента с применения их в устройствах связи (с 77 % доли рынка в 2000 г. к 25 % в 2003 г., 45 % в 2008 г.) на применение в оптических устройствах хранения данных (с 17 % рынка в 2000 г. к 60 % в 2003 г., 44 % в 2008 г.).

22.4.3. Усиление. Инжекция тока ¹⁾ создает неравновесное распределение носителей по энергиям. По завершении быстрых процессов термализации (фононное рассеяние), это распределение может быть описано при помощи квазиуровней Ферми. Достаточно сильная накачка приводит к инверсии, когда состояния в зоне проводимости заполнены электронами больше, чем состояния в валентной зоне (рис. 22.29).

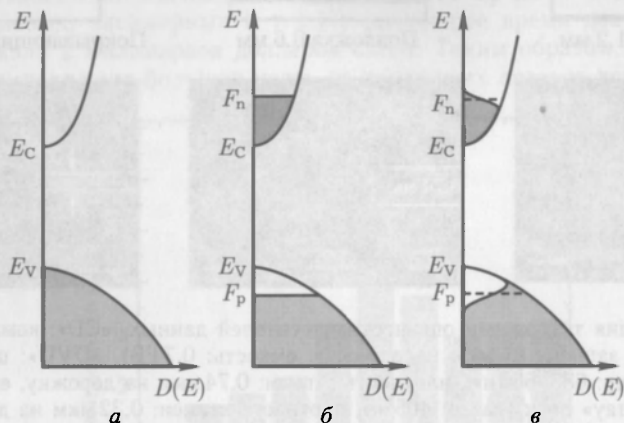


Рис. 22.29. Населенность электронами в термодинамическом равновесии $T = 0\text{ K}$ (а), в режиме инверсии при $T = 0\text{ K}$ (б), в режиме инверсии при $T > 0\text{ K}$ (в). Затенные области населены электронами

В этом случае интенсивность стимулированного излучения выше, чем интенсивность процессов поглощения (см. раздел 10.2.6). Термодинамическое условие для генерации лазерного излучения (ср. (10.23)) требует, чтобы различие между квазиуровнями Ферми было больше, чем ширина запрещенной зоны

$$F_n - F_p > E_g. \quad (22.9)$$

Усиление определяется как (частотно-зависимый) коэффициент $g(\hbar\omega)$, который описывает интенсивность света вдоль пути прохождения L в соответствии с выражением

$$I(L) = I(0) \exp(gL). \quad (22.10)$$

Спектр усиления как функция энергии фотона для k -несохраняющей рекомбинации определяется выражением (ср. (10.5) и (10.6))

$$g(\hbar\omega) = \int_0^{\hbar\omega - E_g} D_e(E) D_h(E') [f_e(E) f_h(E') - (1 - f_e(E))(1 - f_h(E'))] dE, \quad (22.11)$$

где $E' = \hbar\omega - E_g - E$. Усиление положительно для энергий фотонов, при которых свет усиливается, и отрицательно для тех (энергий), при которых происходит поглощение. На рис. 22.30, а показаны концентрации электронов и дырок в GaAs как функция разности квазиуровней Ферми. На рис. 22.30, б показана разность

¹⁾ Или вследствие оптической накачки. Если электрические контакты отсутствуют, лазерное излучение может быть индуцировано излучением внешнего пучка света высокой интенсивности, возможно даже импульсной формы. О полупроводниковых лазерах с оптической накачкой рассказывается в разделе 22.4.15.

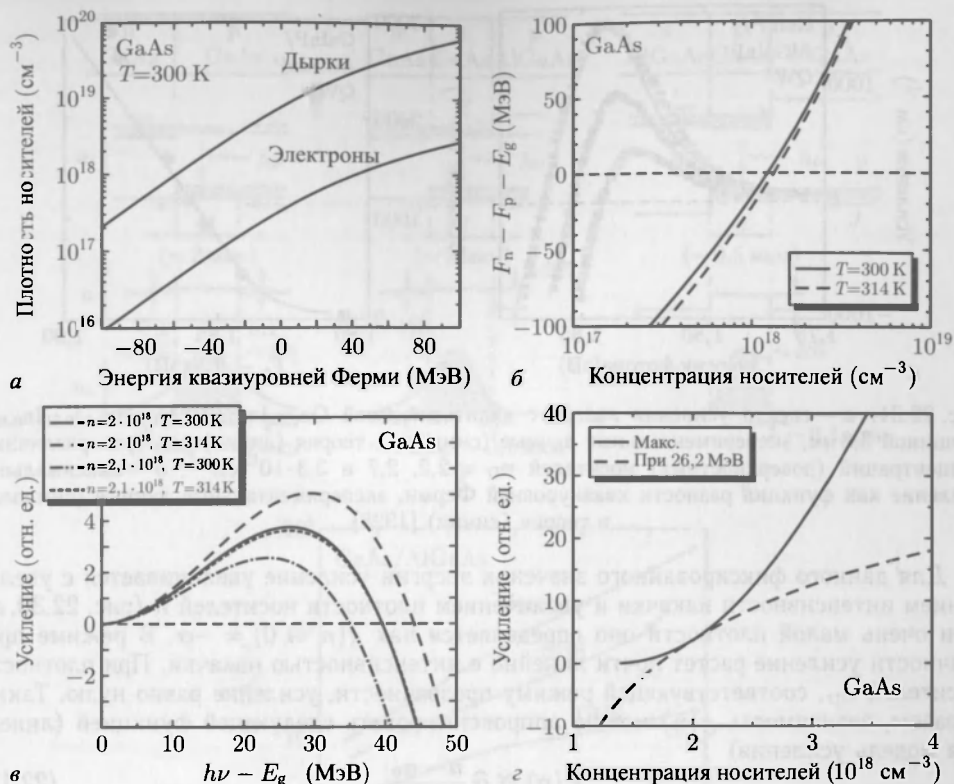


Рис. 22.30. Усиление в двухзонной модели для GaAs. *а* — концентрации электронов и дырок при $T = 300\text{ K}$ как функция квазиуровня Ферми, отсчитанных относительно краев зон, т. е. $F_n - E_c$ и $E_v - F_p$. *б* — разница в квазиуровнях Ферми как функция концентрации носителей ($n = p$) для GaAs при двух различных температурах. *в* — спектры усиления в соответствии с формулой (22.11) для $n = 2 \cdot 10^{18}$ и $T = 300\text{ K}$ (сплошная линия), при увеличенной плотности носителей $n = 2.1 \cdot 10^{18}$ и $T = 300\text{ K}$ (штриховая линия), при более высокой температуре $n = 2 \cdot 10^{18}$ и $T = 314\text{ K}$ (штрихпунктирная линия) и та же разница квазиуровня Ферми, что и для режима, показанного непрерывной линией, $n = 2.1 \cdot 10^{18}$ и $T = 314\text{ K}$ (пунктирная линия). *з* — максимальное усиление (непрерывная линия) и усиление при определенной энергии (штриховая линия) для энергии фотона $E_g + 26.2\text{ МэВ}$, на которой усиление максимально для $n = 2 \cdot 10^{18}$ и $T = 300\text{ K}$, см. непрерывную линию в (*в*)

квазиуровня Ферми как функция от плотности носителей заряда (в условиях нейтральности $p = n$). Спектр усиления показан на рис. 22.30, *в* для простой двухзонной модели. ¹⁾ Для более глубокого изучения термодинамики лазерного режима мы рекомендуем [1327]. В случае инверсии усиление положительно для энергий в диапазоне между E_g и $F_n - F_p$. При $\hbar\omega = F_n - F_p$ усиление равно нулю (прозрачность), а для больших энергий — отрицательно (положительный коэффициент поглощения). Согласно экспериментальных спектров усиления в лазерах с квантовыми ямами с теоретической моделью, включающей эффекты рассеяния носителей на уровне квантовой кинетики в Марковском пределе достаточно хорошее (рис. 22.31, *а*) [1328].

¹⁾ Рассматриваются две зоны — одна для электронов и одна для дырок; зоны для тяжелых и легких дырок учитываются через их массы в соответствии с формулой (7.14).

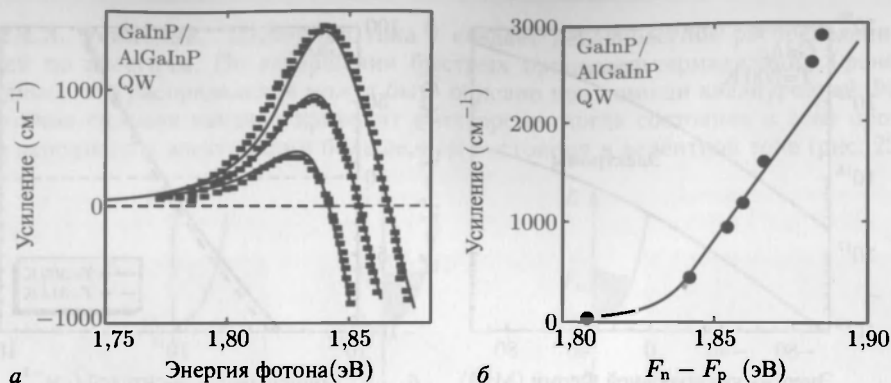


Рис. 22.31. *a* — спектр усиления лазера с квантовой ямой $\text{Ga}_{0.41}\text{In}_{0.59}\text{P}/(\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ толщиной 6,8 нм, экспериментальные данные (символы), теория (линии) для трех различных концентраций (поверхностных) носителей $n_D = 2,2, 2,7$ и $3,3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. *б* — максимальное усиление как функция разности квазиуровней Ферми, экспериментальные данные (символы) и теория (линии) [1328]

Для данного фиксированного значения энергии усиление увеличивается с увеличением интенсивности накачки и увеличением плотности носителей n (рис. 22.30, *г*). При очень малой плотности оно определяется как $g(n \rightarrow 0) = -\alpha$. В режиме прозрачности усиление растет почти линейно с интенсивностью накачки. При плотности носителей n_{tr} , соответствующей режиму прозрачности, усиление равно нулю. Таким образом, зависимость $g(n)$ можно аппроксимировать следующей функцией (линейная модель усиления)

$$g(n) \cong \bar{\alpha} \frac{n - n_{\text{tr}}}{n_{\text{tr}}}. \quad (22.12)$$

При большой плотности носителей усиление насыщается (при значении, близком к α). Усиление начинается как только разность квазиуровней Ферми превышает ширину запрещенной зоны (22.9), рис. 22.31. Усиление лазеров на квантовых точках [1329] рассматривается в [1330].

22.4.4. Оптическая мода. Световая волна, которая усиливается в лазере, прежде всего, должна быть в него направлена. Для этого необходим оптический резонатор, обеспечивающий оптическую обратную связь, при которой фотоны многократно проходят сквозь активную среду, соответствующим образом усиливая световую волну на каждом проходе, что и формирует результирующее усиление. Объясним сначала принцип управления световыми волнами и формирование требуемого для этого волновода для лазеров с торцевым излучением.

Волновод с вертикальной модой

В процессе развития разработок полупроводниковых лазеров наиболее значительные улучшения работоспособности (уменьшение порогового тока лазерного режима) были достигнуты посредством повышения концентрации оптической волны в среде усиления, как показано на рис. 22.32. Главными этапами соответствующих улучшений оказались замена гомопереходной структуры активной области на структуру с одним, а затем и с двумя гетеропереходами (DHS). Последнее решение обеспечило снижение плотности порогового тока до уровня 1 кА/см^2 .

Зонная диаграмма двойной гетероструктуры (ДГС) показана на рис. 22.33 для случаев нулевого и прямого смещений. В ДГС оптическая мода определяется полным

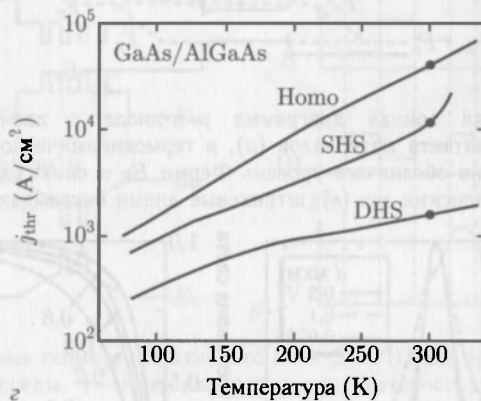
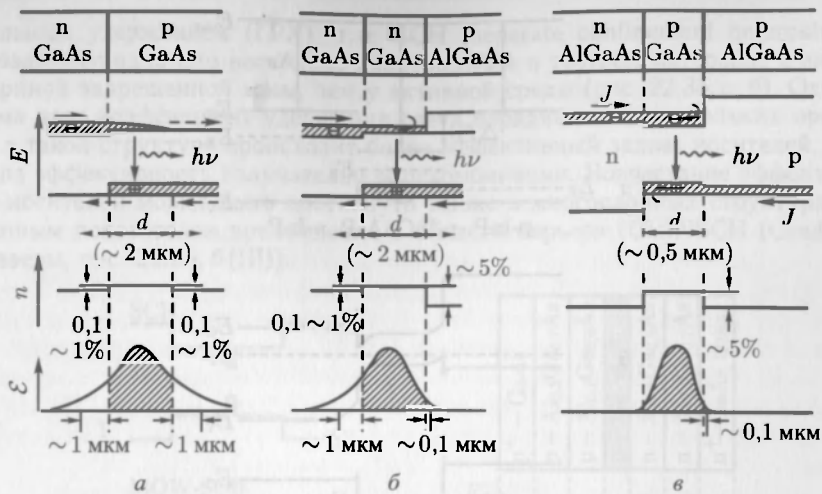


Рис. 22.32. Лазер с гомогенным переходом (а), одной гетероструктурой («SHS») (б), двойной гетероструктурой («DHS») (в), ε — уменьшение порогового тока по мере модернизации конструкции лазера («SHS»: $d = 2 \text{ мкм}$, «DHS»: $d = 0,5 \text{ мкм}$,) [1331]

отражением внутри узкозонного центрального слоя, который имеет больший показатель преломления, чем внешний широкозонный слой. ¹⁾ Когда толщина слоя порядка λ/n_r , форму оптической моды следует определять из (одномерного) волнового уравнения (уравнения Гельмгольца)

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_z}{\partial z^2} + \omega^2 \mu \varepsilon(z) \varepsilon_z = 0. \quad (22.13)$$

На рис. 22.34, а показан профиль оптической моды для ДГС GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As при различной толщине GaAs.

Коэффициент удержания света (оптической локализации) Γ обозначает часть волны в области, совпадающей с геометрическими размерами среды усиления, которая и представляет собой по сути предмет усиления. Значения этого коэффициента

¹⁾ Меньшая ширина запрещенной зоны в материалах во многих случаях совпадает с большим показателем преломления.

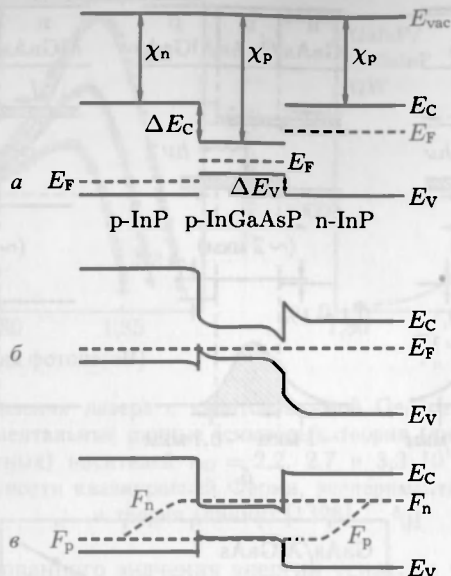


Рис. 22.33. Схематическая зонная диаграмма р-п-диода с двойной гетероструктурой (InP/InGaAsP/InP) без контакта материалов (а), в термодинамическом равновесии (нулевое смещение, штриховая линия обозначает уровень Ферми $E_F = \text{const.}$) (б), при прямом смещении, близком к условию плоских зон (в), штриховые линии показывают квазиуровни Ферми

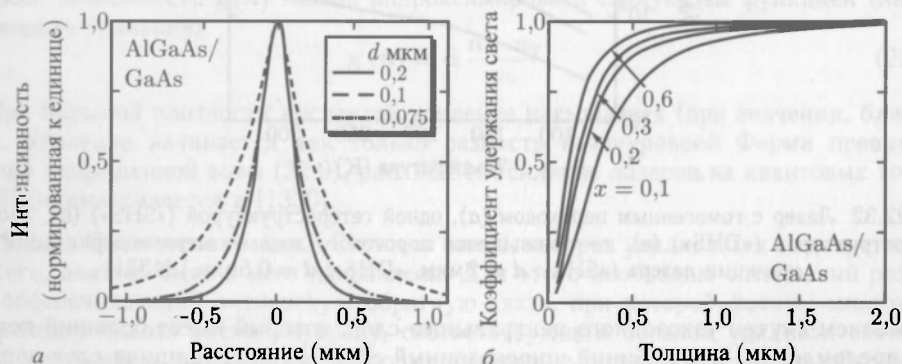


Рис. 22.34. а — оптическая мода (относительная интенсивность) для различных указанных значений толщины d активного слоя для ДГС GaAs/Al_{0,3}Ga_{0,7}As-лазера. б — коэффициент удержания света Γ как функция толщины оптического слоя и концентрации алюминия x в барьерных слоях ДГС GaAs/Al_xGa_{1-x}As лазере, в соответствии с обозначениями [1323]

показаны в виде графика на рис. 22.34, б для лазеров ДГС типа GaAs/Al_xGa_{1-x}As с различной толщиной GaAs и разными концентрациями алюминия. Модовое усиление g_{mod} , которое отвечает за усиление света в резонаторе, зависит от усиления в материале g_{mat} вследствие эффекта инверсии, заселенности и коэффициента удержания

$$g_{\text{mod}} = \Gamma g_{\text{mat}}. \quad (22.14)$$

Для того чтобы иметь возможность одновременной оптимизации моды излучения и локализации неравновесных носителей, была разработана гетероструктура

с отдельным удержанием (ГРУ); т. н. SCH (separate confinement heterostructure). Здесь создаются одна или несколько квантовых ям в третьем материале с еще меньшей шириной запрещенной зоны, чем у активной среды (рис. 22.35, а, б). Одна квантовая яма дает коэффициент удержания света порядка лишь нескольких процентов. Однако в такой структуре происходит более эффективный захват носителей, а также повышена эффективность излучательной рекомбинации. Возрастание эффективности захвата носителей может быть достигнуто также в многослойных структурах с распределенным показателем преломления в области барьера (GRINSCH (Graded-index SCH) лазеры, рис. 22.35, б (III)).

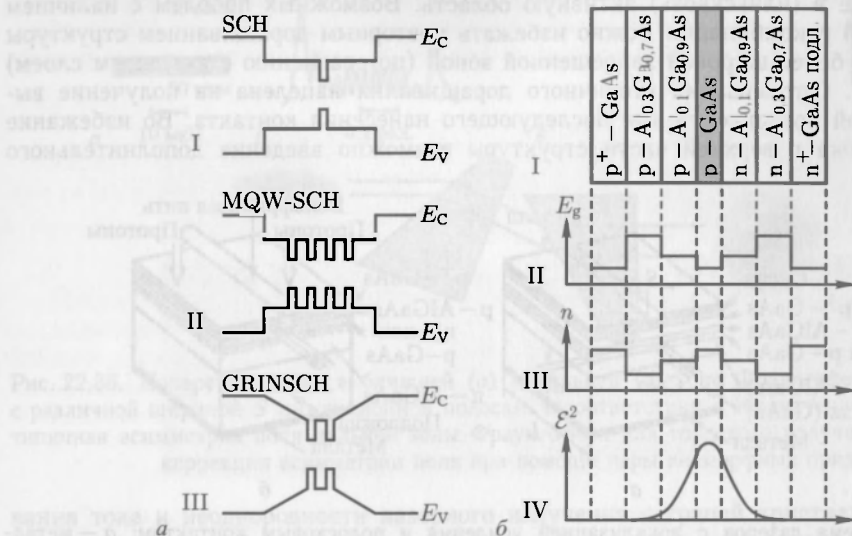


Рис. 22.35. а — различные геометрии активного слоя ДГС (DHS) лазера с квантовыми ямами в качестве активной среды, I — одна квантовая яма (гетероструктура с самоудержанием, ГРУ (SCH)), II — ГРУ с несколькими квантовыми ямами и III — структура GRINSCH (ГРУ с распределенным показателем преломления). б — последовательность слоев в лазере с самоудержанием света

Тонкий волноводный слой приводит к сильному расхождению лазерного пучка в вертикальном направлении с углом, как правило, порядка 90° . Сильное оптическое ограничение (удержание) также снижает максимально достижимую выходную мощность излучения из-за катастрофических оптических дефектов (КОД). Реализация различных идей преодоления этих проблем позволила достичь намного меньшего расхождения луча — порядка 18° . Так, волновод мог быть разработан с достаточно большой толщиной (большой оптический резонатор; БОР), что, к сожалению, приводит к увеличению порогового тока. Другие варианты предлагают введение в светоудерживающий слой дополнительного слоя с низким показателем преломления, либо введение слоев с высоким показателем преломления в окружение активной области, либо аналогичное использование четвертьволновых отражающих слоев с высоким показателем преломления [1333].

Волновод с поверхностной модой

Волновод с поверхностной модой можно получить как в структурах с неоднородно распределенным усилением, так и с неоднородно распределенным показателем преломления (или при сочетании того и другого) в одном волноводе. В схеме с распреде-

ленным усилением (рис. 22.36), путь прохождения тока, определяемый полосковым контактом и расширением линий тока под ним, задает область излучательной рекомбинации и, следовательно, объем среды, в которой происходит усиление. Поскольку высокая плотность носителей уменьшает показатель преломления, в структуре появляется конкурирующий антиволноводный эффект. В случае волновода с распределенным показателем преломления поперечное удержание света вызвано поверхностным градиентом показателя преломления. Такая модуляция показателя преломления может быть достигнута использованием полоскового мезаконтакта (рис. 22.37, а). Мелкий мезакontakt проникает в верхнюю оболочку, глубокий мезакontakt проникает глубже (и/или сквозь) активную область. Возможных проблем с наличием поверхностной рекомбинации можно избежать повторным доразшиванием структуры материалом с более широкой запрещенной зоной (по сравнению с активным слоем) (рис. 22.37, б). Оптимизация вторичного доразширения нацелена на получение высококачественной поверхности для последующего нанесения контакта. Во избежание растекания тока в верхней части структуры возможно введение дополнительного р-р-диода.

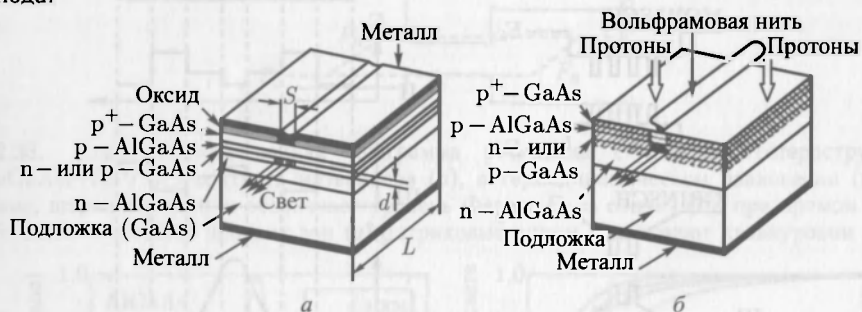


Рис. 22.36. Схема лазеров с локализацией усиления и полосковым контактом: а — металлический полосковый контакт с оксидной изоляцией, б — протоны, имплантированные через теньевую маску, сделанную из вольфрамовой нити (~ 10 мкм) [1332]

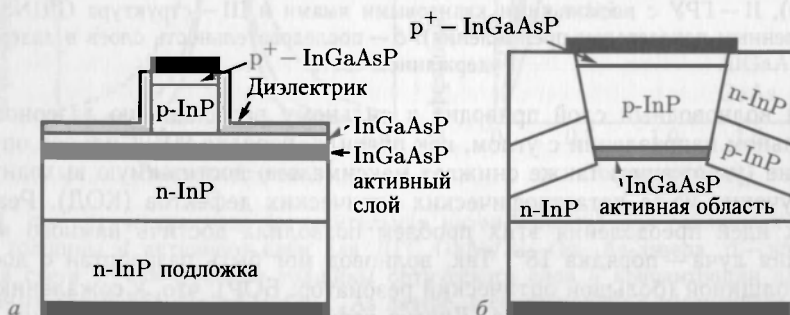


Рис. 22.37. Схематическое изображение поперечного сечения лазеров с ориентированным показателем преломления: а — поверхностный гребень, б — глубокое травление и заразивание канавок. Области, закрашенные черным цветом, обозначают металлические контакты

В зависимости от ширины поперечной моды, излучатель может быть одномодовым или многомодовым (рис. 22.38, а). Для поверхностных одномодовых лазеров ширина инжекционной полоски не может превышать нескольких микрон. Заметим также, что в таких лазерах необходимо контролировать растекание тока. Проблемы могут возникнуть и при большей ширине инжектирующего электрода вследствие шнуро-

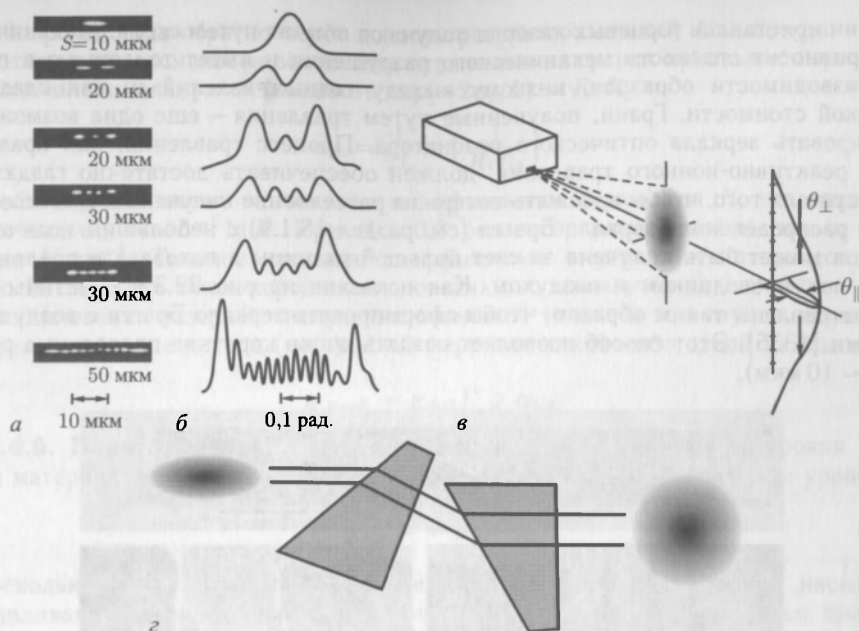


Рис. 22.38. Поперечное поле в ближней (а) и дальней (б) зоне Фраунгофера для лазеров с различной шириной S инжекционной полоски, в соответствии с обозначениями [1334]. в — типичная асимметрия поля дальней зоны Фраунгофера для торцевого излучателя [334]. г — коррекция асимметрии поля при помощи пары анаморфных призм

вания тока и неоднородности лазерного излучения с граней кристалла. Поскольку оптическая мода обычно определяется скорее направлением роста кристалла, чем поперечным направлением, дальнейшее поле асимметрично (рис. 22.38, в). В направлении вертикальной оси расхождение пучка больше, и эта ось называется быстрой. Поперечная ось называется медленной. Асимметричная форма светового пучка является довольно неблагоприятным фактором, когда лазер необходимо сопрягать с оптическим волокном или когда требуется симметричный профиль пучка в последовательных оптических системах. Пучок можно сделать симметричным, используя специальные оптические компоненты, такие как анаморфные призмы (рис. 22.38, г) и линзы с распределенным показателем преломления. Пучок излучения от поверхностного одномодового лазера ограничивается дифракцией и, таким образом, может быть эффективно перефокусирован (качество пучка $M^2 \gtrsim 1$).

Продольные моды

Спектральное положение лазерных мод для резонатора длиной L определяется условием (ср. (18.34))

$$L = \frac{m\lambda}{2n_r(\lambda)}, \quad (22.15)$$

где m — натуральное число, а $n(\lambda)$ — дисперсия показателя преломления. Расстояние между соседними модами (при больших m) определяется выражением

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2n_r L [1 - (\lambda/n_r)(dn_r/d\lambda)]}. \quad (22.16)$$

Причем дисперсией $dn_r/d\lambda$ иногда можно пренебречь.

Грани кристаллов торцевых лазеров получают обычно путем скола. Механический скол приносит опасность механического разрушения и имеет тенденцию к плохой воспроизводимости образцов, низкому выходу годных изделий и, как следствие, к высокой стоимости. Грани, полученные путем травления — еще одна возможность сформировать зеркала оптического резонатора. Процесс травления, как правило — сухого реактивно-ионного травления, должен обеспечивать достаточно гладкие поверхности для того, чтобы избежать потерь на рассеивание излучения. Высокоэффективное распределенное зеркало Брэгга (см. раздел 18.1.4) с небольшим количеством периодов может быть получено за счет большой разницы в показателе преломления между полупроводником и воздухом. Как показано на рис. 22.39, пластины могут быть вытравлены таким образом, чтобы сформировать зеркало Брэгга с воздушными зазорами [1335]. Этот способ позволяет создать очень короткие продольные резонаторы (~ 10 мкм).

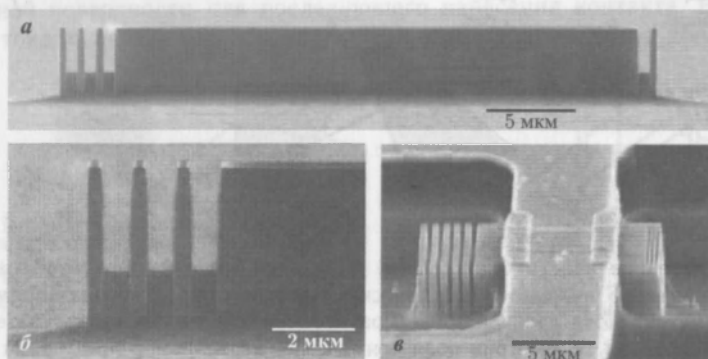


Рис. 22.39. Изображение в сканирующем электронном микроскопе микролазера на InP с зеркалами Брэгга 3-го порядка (а), вид передней грани с тремя пластинами в увеличении (б), микролазер длиной 12 мкм с пятью зеркалами 3-го порядка на обратной стороне и тремя зеркалами первого порядка на лицевой стороне с верхним контактом (в). Заимствовано из [1336]; часть (б) с разрешения [1335], ©2001 AIP

22.4.5. Механизмы потерь. При прохождении через объем резонатора свет не только усиливается, но и испытывает определенные потери. Внутренние потери α_i и потери на зеркале α_m вносят вклад в общие потери α_{tot}

$$\alpha_{\text{tot}} = \alpha_i + \alpha_m. \quad (22.17)$$

Внутренние потери являются следствием поглощения в приграничных слоях, рассеяния на неоднородностях волновода и других возможных процессов. Эти потери могут быть записаны как

$$\alpha_i = \alpha_0 \Gamma + \alpha_g (1 - \Gamma), \quad (22.18)$$

где α_0 — коэффициент потерь в активной среде, а α_g — коэффициент потерь вне активной среды.

Потери на зеркалах есть следствие неполного отражения оптической волны на гранях лазерного кристалла. Тем не менее, это необходимое условие для того, чтобы наблюдать лазерное излучение вне резонатора. Пусть R_1 и R_2 — коэффициенты отражения каждой из двух граней соответственно. Грань, полученная путем скола, имеет коэффициент отражения порядка 30 % (ср. (22.7)). Нанесение диэлектрических слоев на эти грани позволяет либо увеличить коэффициент отражения (высокая степень отражения, HR-покрытие), либо уменьшить его (антиотражающее AR-покрытие). Один

полный проход туда-обратно через полость резонатора длиной L имеет длину пути $2L$. Потери в интенсивности вследствие отражения на гранях кристалла выражаются через экспоненциальную зависимость $\exp(-2\alpha_m L) = R_1 R_2$

$$\alpha_m = \frac{1}{2L} \ln \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right). \quad (22.19)$$

Если оба зеркала имеют одинаковые коэффициенты отражения R , это выражение примет вид $\alpha_m = -L^{-1} \ln R$. При $R = 0,3$ резонатор размером 1 мм имеет потери порядка 12 см^{-1} . Типовое значение коэффициента внутренних потерь составляет обычно 10 см^{-1} , а в очень хороших волноводах оно снижается до $1-2 \text{ см}^{-1}$.

Возникновение лазерного излучения возможно только в том случае, если усиление превосходит все потери (по крайней мере для какой-либо одной длины волны) т. е.

$$g_{\text{mod}} = g_{\text{mat}} \Gamma \geq \alpha_{\text{tot}}. \quad (22.20)$$

22.4.6. Пороговый уровень. Когда лазер достигает порогового уровня, усиление (в материале) перестает изменяться и фиксируется на определенном уровне

$$g_{\text{thr}} = \frac{\alpha_i + \alpha_m}{\hat{\alpha} \Gamma}. \quad (22.21)$$

Поскольку $g \propto n$, плотность носителей также достигает уровня насыщения, останавливаясь на определенном пороговом уровне, и не увеличивается при дальнейшем росте тока инжекции. Вместо этого лишние носители быстро преобразуются стимулированной эмиссией в фотоны. Пороговая концентрация носителей есть (при использовании линейной модели усиления, ср. (22.12))

$$n_{\text{thr}} = n_{\text{tr}} + \frac{\alpha_i + \alpha_m}{\hat{\alpha} \Gamma}. \quad (22.22)$$

Для активного слоя толщиной d плотность порогового тока составляет

$$j_{\text{thr}} \simeq \frac{edn_{\text{thr}}}{\tau(n_{\text{thr}})}, \quad (22.23)$$

где $\tau_e(n_{\text{thr}})$ — время жизни неосновных носителей при пороговой плотности носителей:

$$\tau(n_{\text{thr}}) = \frac{1}{A + Bn_{\text{thr}} + Cn_{\text{thr}}^2}. \quad (22.24)$$

Используя выражение (22.22), можно записать (для $R = R_1 = R_2$)

$$j_{\text{thr}} = j_{\text{tr}} + \frac{ed}{\tau \hat{\alpha} \Gamma} \left(\alpha_i - \ln R \frac{1}{L} \right), \quad (22.25)$$

где $j_{\text{tr}} = edn_{\text{tr}}/\tau$ — плотность тока прозрачности. Таким образом, график зависимости j_{thr} от $1/L$ (или оптических потерь) должен быть линейным и может быть экстраполирован к значению плотности тока прозрачности (см. рис. 22.40, а).

Любое дополнительное увеличение тока j ведет к стимулированному излучению с интенсивностью эмиссии

$$r_{\text{st}} = dv_g g_{\text{thr}} N_{\text{ph}}, \quad (22.26)$$

где v_g — групповая скорость (в основном c_0/n_r), а N_{ph} — плотность фотонов (на длину) в резонаторе. За пределами порога плотность фотонов растет линейно

$$N_{\text{ph}} = \frac{1}{edv_g g_{\text{thr}}} (j - j_{\text{thr}}). \quad (22.27)$$

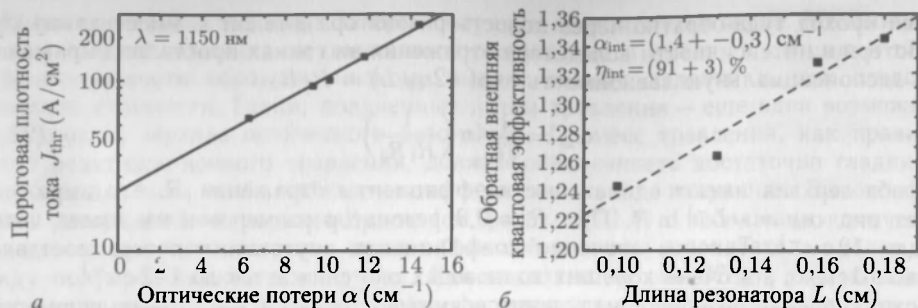


Рис. 22.40. *a* — пороговая плотность тока для лазера на квантовых точках трехслойной структуры InGaAs/GaAs ($\lambda = 1150$ nm) при $10^\circ C$ с различной длиной резонатора в зависимости от оптических потерь ($\propto 1/L$). Экстраполированная плотность тока прозрачности равна $21,5 \pm 0,9 A/cm^2$. *б* — обратная внешняя квантовая эффективность при $L = 1$ мм у лазера на квантовых точках в зависимости от длины резонатора. Внутренняя квантовая эффективность, определенная из графика, равна 91 %, а внутренние потери составляют $1,4 cm^{-1}$

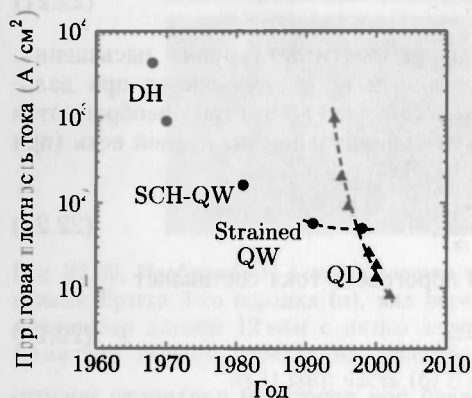


Рис. 22.41. Хронология уменьшения пороговой плотности тока лазеров (при комнатной температуре, экстраполированной для резонатора бесконечной длины и бесконечной ширины полоскового контакта) для различных конструкций. «DH»: двойная гетероструктура, «SCH-QW»: гетероструктура с квантовыми ямами и самоудержанием. «QD» — квантовые точки. Штриховые линии проведены для наглядности

Для описания темпа потери фотонов вводится соответствующее время жизни

$$\frac{1}{\tau_{ph}} = v_g (\alpha_i + \alpha_m) = v_g \Gamma g_{thr}, \quad (22.28)$$

Здесь произведение $v_g \alpha_m$ описывает скорость «убегания» фотонов из резонатора во внешний лазерный луч. Следовательно,

$$N_{ph} = \frac{\tau_{ph} \Gamma}{ed} (j - j_{thr}). \quad (22.29)$$

Поскольку порог зависит от плотности носителей, представляется целесообразным все дальше и дальше уменьшать объем активной области. В этом случае при *той же* *количестве инжектированных носителей* создается *более высокая их плотность*. Рисунок 22.41 демонстрирует историю развития лазеров в части изменения порога за счет различных конструктивных улучшений.

22.4.7. Коэффициент спонтанного излучения. Коэффициент спонтанного излучения β — это часть спонтанного

эмиссии (излучаемой во всех углах), которая дает вклад в лазерные моды. В лазерах с резонатором Фабри–Перо β обычно составляет порядка 10^{-4} – 10^{-5} . Создание микрорезонатора может радикально, на несколько порядков величины, увеличить β до величины $\approx 0,1$ [1337] или больше, и, следовательно, уменьшить пороговый ток. Число фотонов как функция тока накачки может быть рассчитано из уравнений баланса темпов генерации и исчезновения лазерных фотонов. Эта функция показана на рис. 22.42. При $\beta = 1$ вся спонтанно излучаемая мощность сконцентрирована в лазерной моде вне зависимости от того, является ли излучение спонтанным

или стимулированным. Определение порога в таких «неклассических» лазерах более подробно обсуждается в [1338].

22.4.8. Выходная мощность. Выходная мощность равна произведению энергии фотона, плотности фотонов в резонаторе, эффективного объема моды колебаний и скорости выхода фотонов:

$$P_{\text{out}} = \hbar\omega N_{\text{ph}} \frac{Lwd}{\Gamma} v_g \alpha_m. \quad (22.30)$$

Подставив соответствующие выражения, отсюда получим

$$\begin{aligned} P_{\text{out}} &= \hbar\omega v_g \alpha_m \frac{\tau_{\text{ph}}}{e} Lw (j - j_{\text{thr}}) = \\ &= \frac{\hbar\omega}{e} \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_i} (I - I_{\text{thr}}). \end{aligned} \quad (22.31)$$

Эту формулу необходимо домножить на коэффициент η_{int} — внутреннюю квантовую эффективность преобразования электронно-дырочных пар в фотоны.

$$\eta_{\text{int}} = \frac{Bn^2 + v_g g_{\text{thr}} N_{\text{ph}}}{An + Bn^2 + Cn^2 + v_g g_{\text{thr}} N_{\text{ph}}}. \quad (22.32)$$

В результате получим (см. рис. 22.43, а)

$$P_{\text{out}} = \frac{\hbar\omega}{e} \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_i} \eta_{\text{thr}} (I - I_{\text{thr}}). \quad (22.33)$$

Дифференциальная квантовая эффективность, называемая также внешней квантовой эффективностью η_{ext} , представляет собой наклон зависимости P_{out} от величины тока в режиме лазерного излучения. Эта зависимость дается выражением

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{dP_{\text{out}}/dI}{\hbar\omega/e} = \eta_{\text{int}} \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \alpha_i}. \quad (22.34)$$

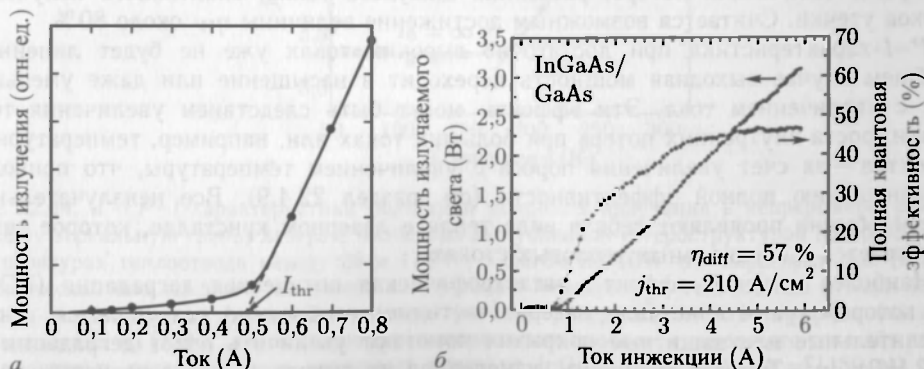


Рис. 22.43. а — типичная P – I -характеристика полупроводникового лазера [384]. б — выходная мощность и полная квантовая эффективность лазера на квантовых точках (3 слоя квантовых точек на InGaAs/GaAs, $L = 2$ мм, $w = 200$ мкм, $\lambda = 1100$ нм, $T = 293$ К) в зависимости от тока инжекции

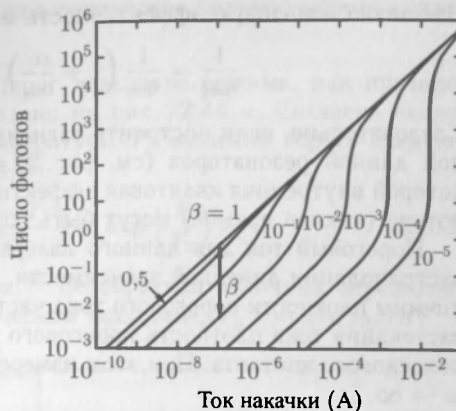


Рис. 22.42. Число фотонов в зависимости от тока накачки в модели лазера [1339]

Внешнюю квантовую эффективность можно также записать в виде

$$\frac{1}{\eta_{\text{ext}}} = \frac{1}{\eta_{\text{int}}} \left(1 + \frac{\alpha_i}{\alpha_m} \right) = \frac{1}{\eta_{\text{int}}} [1 - 2\alpha_i L \ln(R_1 R_2)]. \quad (22.35)$$

Следовательно, если построить зависимость η_{ext}^{-1} для аналогичных лазеров с различной длиной резонаторов (см. рис. 22.40, б), должна получиться прямая линия, из которой внутренняя квантовая эффективность (экстраполяция к $L \rightarrow 0$) и внутренние потери (наклон прямой) могут быть определены экспериментально.

Пороговый ток для данного лазера определяется из P - I -характеристики путем экстраполяции линейной зависимости, как показано на рис. 22.43, а. Измеренные величины плотности порогового тока часто даны для предельного случая $L \rightarrow \infty$. Из-за растекания тока плотность порогового тока зависит также от ширины ижекционного полоскового контакта. При этом измеренные низкие пороги обычно даны для предела $w \rightarrow \infty$.

Полная квантовая эффективность определяется выражением

$$\eta_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{out}}/I}{\hbar\omega/e}. \quad (22.36)$$

Эта величина для полупроводникового лазера показана на рис. 22.43, б как функция тока. Когда P - I -характеристика лазерного излучения линейна, полная квантовая эффективность при больших токах приближается непосредственно к внешней квантовой эффективности, так как здесь режим низкой подпороговой квантовой эффективности не играет существенной роли. Еще одним критерием качества лазера является эффективность электрооптического преобразования η_w , которая описывает преобразование мощности в лазере:

$$\eta_w = \frac{P_{\text{out}}}{UI}. \quad (22.37)$$

В общем балансе токов следует учитывать и токи утечки, протекающие через структуру без какого-либо вклада в рекомбинацию и лазерное излучение. Современные рекордные значения эффективности электрооптического преобразования у лазерных диодов большой мощности достигают 70 % и выше при довольно аккуратном контроле зонной структуры (плавные переходы с отсутствием потенциальных барьеров), оптических потерь, рассеяния джоулева тепла, спонтанного излучения и токов утечки. Считается возможным достижение величины η_w около 80 %.

P - I -характеристика при достаточно высоких токах уже не будет линейной. В общем случае выходная мощность переходит в насыщение или даже уменьшается с увеличением тока. Эти эффекты могут быть следствием увеличения тока утечки, роста внутренних потерь при больших токах или, например, температурных эффектов — за счет увеличения порога с увеличением температуры, что приводит к уменьшению полной эффективности (см. раздел 22.4.9). Все неизлучательные потери обычно проявляют себя в виде тепла в лазерном кристалле, которое затем рассеивается в специальных тепловых стоках.

Наиболее опасный эффект — катастрофическая оптическая деградация (КОД), при которой грани кристалла лазера (частично) необратимо разрушаются. Антиокислительные или защитные покрытия помогают увеличить порог деградации до $> 22 \text{ МВт/см}^2$. Типовая мощность, измеренная на выходе лазера с торцевым излучателем, составляет $\sim 12 \text{ Вт}$ (ширина полоскового контакта 200 мкм). Что касается одномодовых лазеров с поперечной модой, в них выходная мощность непрерывного излучения порядка 1,2 Вт была достигнута в конструкции на двойных квантовых ямах в материале InGaAs/InP размером 1480 нм с полосковыми контактами 3–5 мкм

и длиной резонатора 3 мм [1342]. В одномодовое оптическое волокно можно подать около 500 мВт [1343].

22.4.9. Температурная зависимость. Порог лазерного режима, как правило, растет с увеличением температуры, как показано на рис. 22.44, а. Согласно экспериментальным данным, вблизи некоторой температуры T_1 значения порога следуют экспоненциальной зависимости (см. рис. 22.44, б)

$$j_{\text{thr}}(T) = j_{\text{thr}}(T_1) \exp\left(\frac{T - T_1}{T_0}\right) \propto \exp\left(\frac{T}{T_0}\right), \quad (22.38)$$

где T_0 — т. н. характеристическая температура.¹⁾ Ее обратная величина определяет наклон зависимости (22.38) в полулогарифмическом масштабе, $T_0^{-1} = d \ln j_{\text{thr}} / dT$.

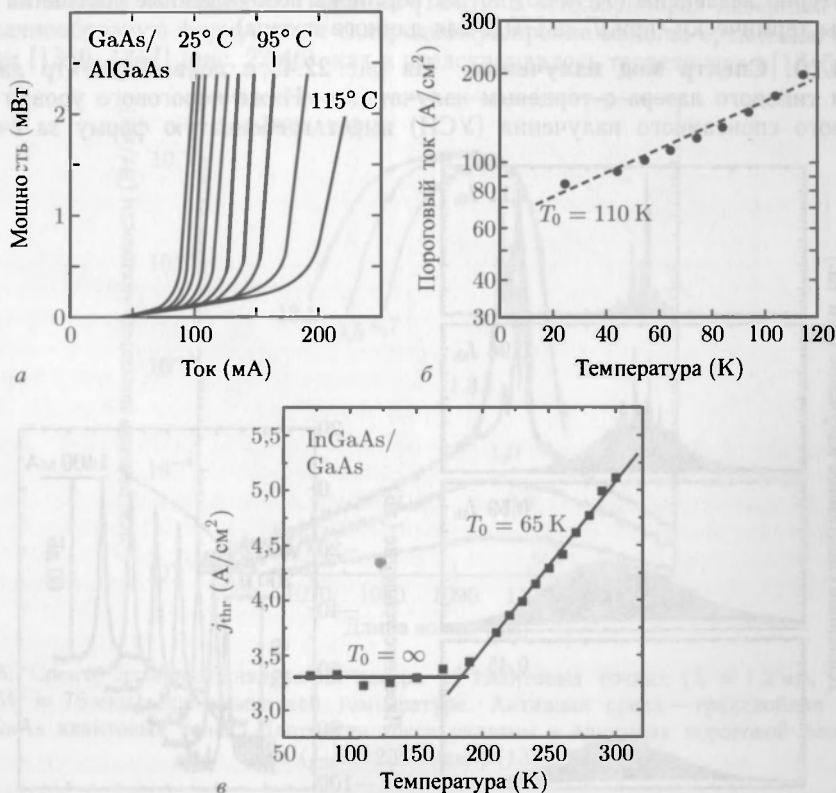


Рис. 22.44. а — P - I -характеристика (выходная мощность излучения в непрерывном режиме на одну зеркальную грань) лазера с полосково-заглубленной гетероструктурой при различных температурах теплоотвода между 25 и 115 °С с шагом по 10 К. б — пороговый ток (в логарифмической шкале) этого же лазера как функция температуры теплоотвода и экспоненциальная аппроксимация (штриховая линия) при температуре $T_0 = 110 \text{ K}$. Графики (а) и (б) заимствованы из [1344]. в — температурная зависимость плотности порогового тока для лазера на квантовых точках (3 слоя квантовых точек на InGaAs/GaAs QDs, $\lambda = 1150 \text{ nm}$) с T_0 , показанной на рис. (сплошные линии являются аппроксимацией)

¹⁾ Поскольку T_0 имеет размерность температурной разности, она может быть выражена в °С. Тем не менее, для единообразия, ее следует выражать в К.

T_0 объединяет в себе температурнозависящие потери, а также эффект перераспределения носителей в k -пространстве вследствие изменения функций Ферми с изменением температуры. При увеличении температуры населенные состояния ниже уровня Ферми начинают опустошаться, а «нелазерные» уровни заселяться. Следовательно, с увеличением температуры усиление уменьшается. Это перераспределение должно компенсироваться увеличением разности квазиуровней Ферми, т.е. более сильной накачкой. Данный эффект присутствует в (даже идеальных) лазерах с объемным резонатором, лазерах на квантовых ямах и квантовых нитях. Только в лазерах на квантовых точках с δ -подобной плотностью состояний изменение усиления не связано с температурным изменением распределения Ферми, если возбужденные состояния энергетически хорошо отделены от (лазерного) основного состояния. На рис. 22.44, *в* видно, что порог лазера на квантовой точке [675] и в самом деле температурно независим ($T_0 = \infty$) до тех пор, пока возбужденные состояния еще не заселены термически (при $T < 170$ K для данного лазера).

22.4.10. Спектр мод излучения. На рис. 22.45, *а* показан спектр лазерных мод для типового лазера с торцевым излучателем. Ниже порогового уровня спектр усиленного спонтанного излучения (УСИ) имеет гребенчатую форму за счет мод

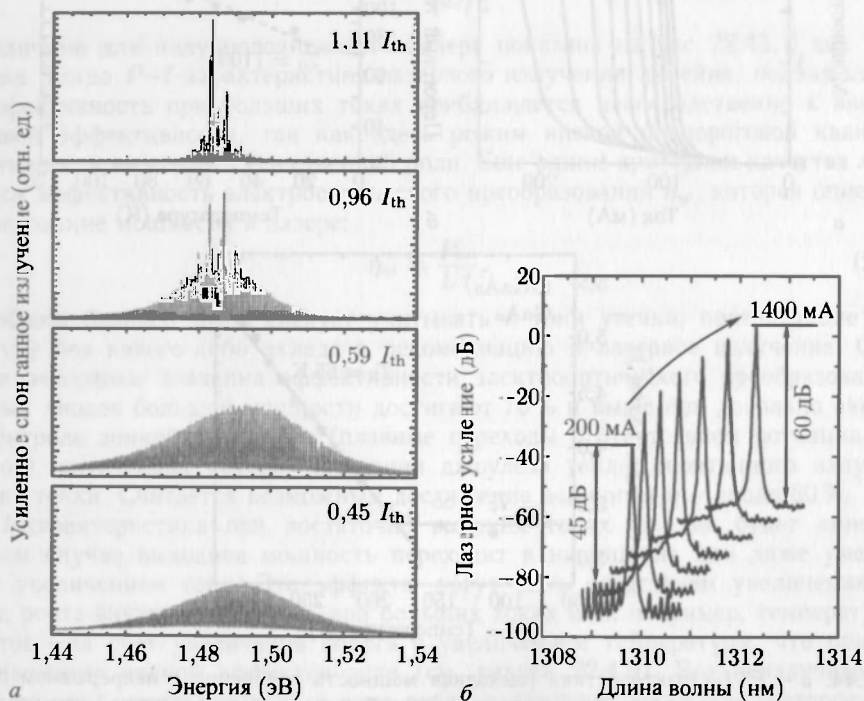


Рис. 22.45. *а* — моды спектра лазера с резонатором Фабри–Перо в подпороговом, пороговом и надпороговом режимах ($I_{thr} = 13,5$ мА) [795]. *б* — спектры мод лазера с распределенной обратной связью (DFB) на InGaAs/InP с резонатором длиной 2 мм в режиме непрерывного излучения при токах, равных 200, 400, ..., 1400 мА ($I_{thr} = 65$ мА), ОПБМ (SSR) > 40 дБ при $T = 293$ К. Заимствовано из [1350], воспроизводится с разрешения SPIE

Фабри–Перо. Выше порога некоторые моды растут намного быстрее остальных с возможным возникновением продольно-одномодового режима работы при высокой инжекции. Относительная интенсивность наиболее сильной боковой моды выражается

через отношение подавления боковой моды (ОПБМ, или SSR — side-mode suppression ratio) в децибелах

$$\text{SSR} = 10 \cdot \log \left(\frac{I_{\text{mm}}}{I_{\text{sm}}} \right), \quad (22.39)$$

где I_{mm} (I_{sm}) — интенсивность максимальной (соответственно наиболее интенсивной боковой) моды в спектре излучения лазера.

Общей тенденцией поведения полупроводниковых лазеров с двойной гетероструктурой (DHG) или квантовыми ямами QW в запороговом режиме является сужение спектра генерируемых мод, когда вся мощность накачки канализируется в одной либо нескольких модах. Поведение лазера на квантовых точках при накачке существенно выше пороговой заметно отличается, поскольку усиление квантовых точек представляет собой неоднородно уширенный ансамбль (из-за флуктуаций размера QD), его ширина не зависит от мощности накачки [1345]. В этих приборах лазерный спектр имеет шляпообразную форму, когда однородное уширение мало по сравнению с неоднородным [1346, 1347] (рис. 22.46), как и предсказывалось теоретически [1345, 1348].

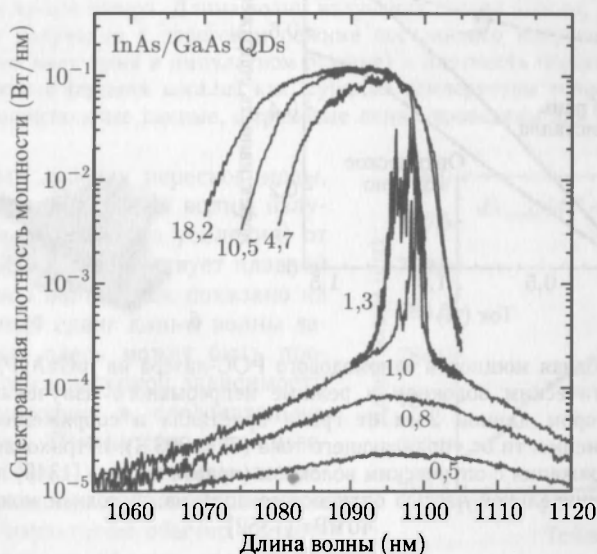


Рис. 22.46. Спектр лазерного излучения лазера на квантовых точках ($L = 1,2$ мм, ширина полоска $W = 75$ мкм) при комнатной температуре. Активная среда — трехслойная стопка InGaAs/GaAs квантовых точек. Плотности токов указаны в единицах пороговой плотности тока ($j_{\text{thr}} = 230 \text{ А/см}^2$) [1347]

22.4.11. Лазеры с одной продольной модой. Для того, чтобы достичь высокого ОПБМ (SSR) или лазерного излучения с одной продольной модой, обратная связь должна обеспечивать гораздо большую селективность по длине волны, чем простое зеркало. Предпочтительная обратная связь для определенных мод может быть получена путем применения периодической диэлектрической структуры, которая настроена только на определенную длину волны, как, например, зеркало Брэгга. Периодическая модуляция показателя преломления может быть сформирована внутри резонатора DFB (распределенная обратная связь (РОС), рис. 22.47, а) или непосредственно на зеркале DBR (распределенное отражение Брэгга (РОБ), рис. 22.47, б). Такие конструкции обеспечивают возможность создания монохроматических лазеров с ОБПМ $\gg 30$ дБ (рис. 22.45, б).

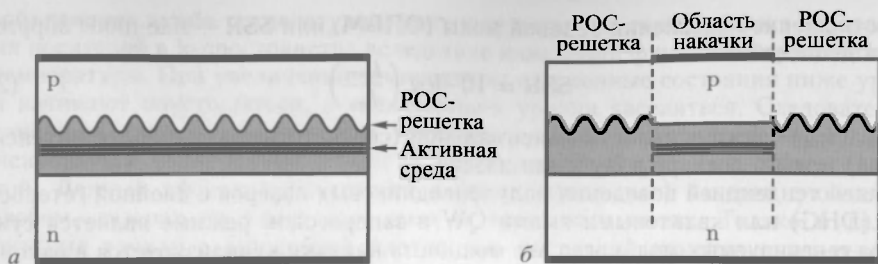


Рис. 22.47. Схематическое изображение лазеров с распределенной обратной связью (РОС) (а) и с распределенным отражением Брэгга (РОБ) (б). Активная среда схематически показана как тройная квантовая яма, а волновод изображен в виде области, закрашенной *серым цветом*

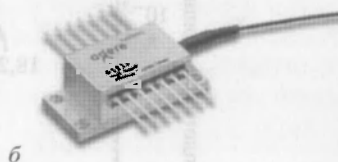
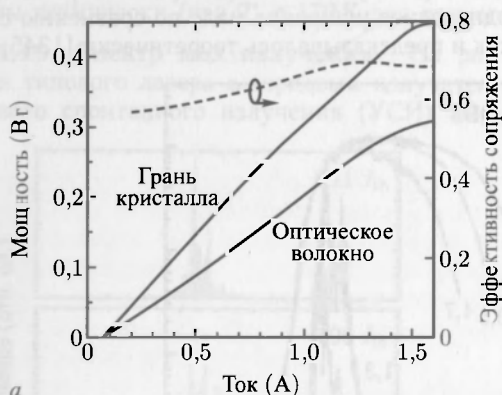


Рис. 22.48. а — выходная мощность одномодового РОС-лазера на InGaAsP/InP, сопряженного с одномодовым оптическим волокном в режиме непрерывного излучения с длиной волны 1427 нм, с резонатором длиной 2 мм от грани кристалла и сопряженным с одномодовым оптоволоком в зависимости от управляющего тока ($T = 293$ К). Штриховая линия показывает эффективность сопряжения с оптическим волокном (правая шкала) [1349]. б — корпус 1550-нм РОС-лазера с соединительной частью оптического волокна; выходная мощность в волокне — 40 мВт [1352]

При этом оказывается возможным «запустить» несколько сотен мВт оптической мощности поверхностного одномодового лазера в одномодовое оптическое волокно [1349] (рис. 22.48).

22.4.12. Лазеры с перестраиваемой длиной волны излучения. Возможность настройки длины волны излучения [1351] необходима для различных приложений, таких как мультиплексирование по длинам волн ¹⁾ и спектроскопия.

Простейшим способом подстройки излучения лазера является изменение температуры его кристалла, при котором изменяется ширина запрещенной зоны. Этот метод, в частности, используется в лазерах на основе солей свинца, излучающих в среднем инфракрасном диапазоне ²⁾, как показано на рис. 22.49.

¹⁾ Для того, чтобы выгоднее использовать широкую полосу пропускания оптического волокна, несколько информационных каналов передаются на соседних, близко лежащих длинах волн.

²⁾ Заметим аномально положительный коэффициент dE_g/dT , ранее обсуждаемый в разделе 6.10.

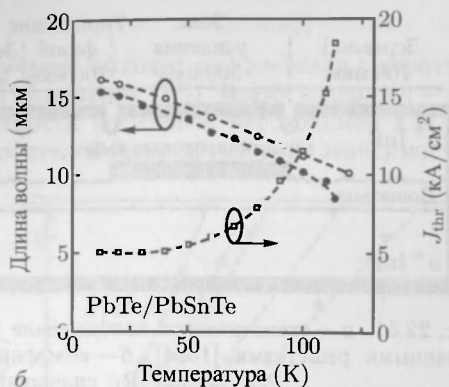
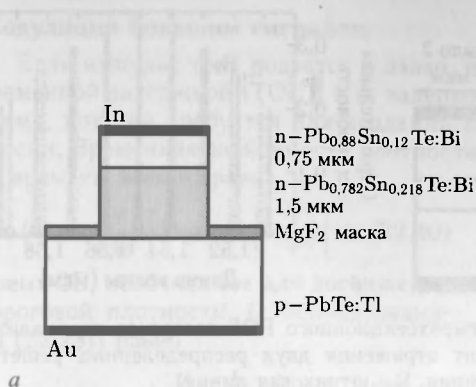


Рис. 22.49. а — схематическое изображение лазера на солях свинца PbTe. б — характеристика перестраиваемости такого лазера. Длина волны излучения (левая шкала, закрашенные кружки — длина волны излучения в пороговом режиме постоянного излучения, незакрашенные кружки — максимум излучения в импульсном режиме) и плотность порогового тока в режиме постоянного излучения (правая шкала) как функция температуры теплоотвода. Символами показаны экспериментальные данные, стриховые линии проведены для наглядности [1353]

В одномодовых лазерах перескок моды, т. е. прерывистый сдвиг длины волны излучения лазера (или максимума усиления) от одной моды к другой, препятствует плавной перестройке длины волны, как показано на рис. 22.50. Плавный сдвиг длины волны лазерного излучения здесь может быть произведен за счет температурной зависимости показателя преломления и, следовательно, продольных мод. Показатель преломления увеличивается с увеличением температуры, как правило, с коэффициентом $\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Результатом обычно является смещение в красную область спектра.

Еще одной возможностью изменять показатель преломления (и, следовательно, длину оптического пути) является изменение плотности носителей. Это возможно при коэффициенте dn_T/dn порядка -10^{-20} см^3 . В двухсекционном лазере для настройки и усиления используются две разные области (управляемые отдельными токами). Области разделены глубокой траншейной изоляцией, полученной методом травления, во избежание перекрестных искажений. При этом диапазон перестройки ограничен 10 нм. При перестройке частоты без перескока мод существенную роль играет управление фазой в резонаторе, что требует наличия дополнительной секции контроля фазы. Такой трехсекционный лазер имеет соответствующие отдельные области (и управляющие токи) для управления отражением, фазой и усилением.

При использовании решеток с выборкой (распределенных решеток) диапазон перестройки может быть достаточно сильно увеличен — до 100 нм. Распределенная решетка — это неперiodическая решетка, которая имеет несколько (порядка 10) пиков отражения. Структура такого лазера имеет четыре секции (рис. 22.51) с двумя

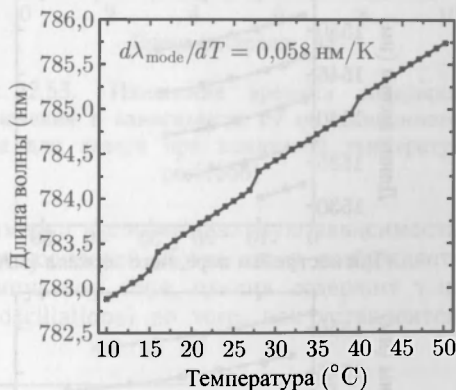


Рис. 22.50. Длина волны излучения как функция температуры (с перескоком моды) для РОС-лазера на GaAs

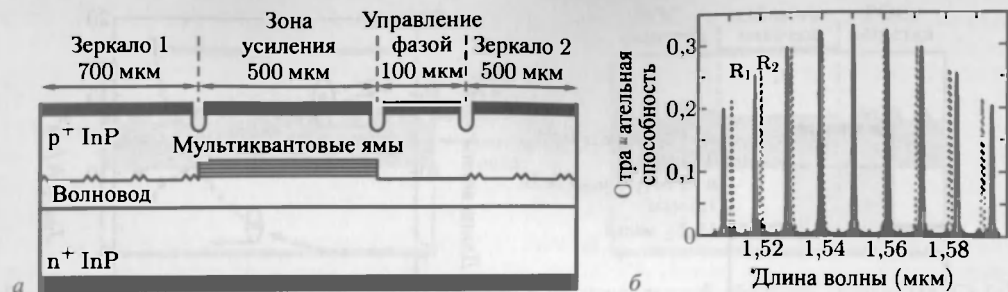


Рис. 22.51. *а* — схематическое изображение четырехсекционного РОБ-лазера со специализированными решетками [1354]. *б* — коэффициент отражения двух распределенных решеток РОБ-зеркал (R_1 : сплошная линия, R_2 : штриховая линия)

зеркалами, которые имеют слегка отличающиеся по периоду решетки. Посредством различия в плотности носителей в двух зеркальных секциях можно добиться перекрытия разных максимумов излучения (эффект Вернье), и положение выбранного максимума может быть перестроено в довольно большом спектральном диапазоне (рис. 22.52).

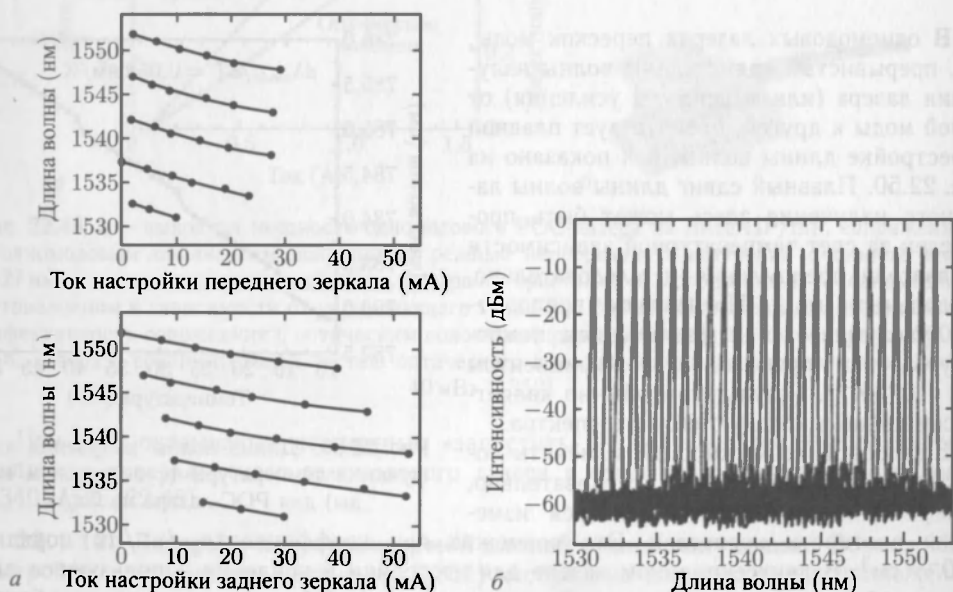


Рис. 22.52. *а* — кривые перестройки частоты двух распределенных решеток РОБ-зеркал от токов в переднем и заднем зеркале. *б* — 27 волновых каналов (от 1531,12 до 1551,72 нм с разделением между каналами 1 нм [1355])

22.4.13. Модуляция. Для передачи информации интенсивность лазерного излучения необходимо модулировать. Это можно сделать прямой модуляцией, т.е. модуляцией инжекционного тока, либо внешними модуляторами, например, при помощи индуцированного электрическим полем сдвига спектра поглощения вследствие квантово-ограниченного эффекта Штарка (см. раздел 12.1.2). При прямой модуляции различают модуляцию малого и большого сигнала.

Модуляция большим сигналом

Если импульс тока подается в лазер, излучение выходит из кристалла с короткой временной задержкой (TOD), т. н. задержкой включения (ЗВ). Время задержки — это время, которое требуется для создания плотности носителей, необходимой для инверсии. Временная зависимость плотности носителей (если пренебречь зависимостью от времени жизни) равна

$$n(t) = \frac{I\tau}{eAd} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]. \quad (22.40)$$

Время ЗВ, необходимое для достижения пороговой плотности, (с использованием (22.23)) равно

$$\tau_{\text{ГОД}} = \tau \ln \left(\frac{I}{I - I_{\text{пр}}} \right). \quad (22.41)$$

Заметим, что $\text{TOD} > 0$ при $I > I_{\text{пр}}$. Такая зависимость найдена экспериментально (рис. 22.53). Время задержки уменьшается с увеличением тока накачки, его типичная величина как минимум 1 нс. Чтобы обойти это ограничение и получить скорость чередования импульсов около 1 ГГц, лазер смещают в подпороговый режим (немного ниже порога).

На рис. 22.54, а схематически показан отклик (излучения света) светодиода на короткий импульс тока. Монотонное переходное затухание (которое имеет примерно экспоненциальную зависимость от времени) отвечает динамике рекомбинации носителей. Когда лазер возбуждается ступенчатым (достаточно длительным) импульсом тока, отклик содержит т. н. релаксационные колебания (RO — relaxation oscillations) до того, как установится стационарный режим (рис. 22.54, б).

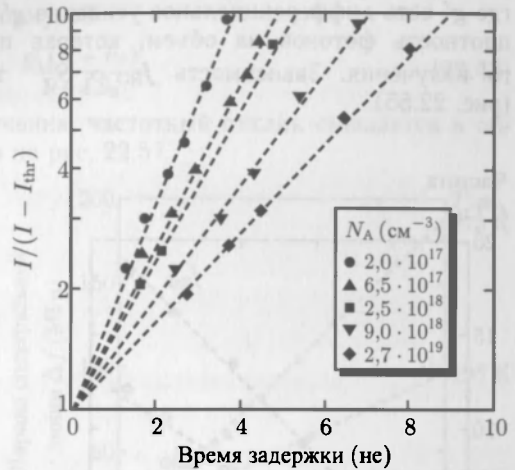


Рис. 22.53. Изменение времени задержки включения в зависимости от инжекционного тока для лазера при комнатной температуре [1356]

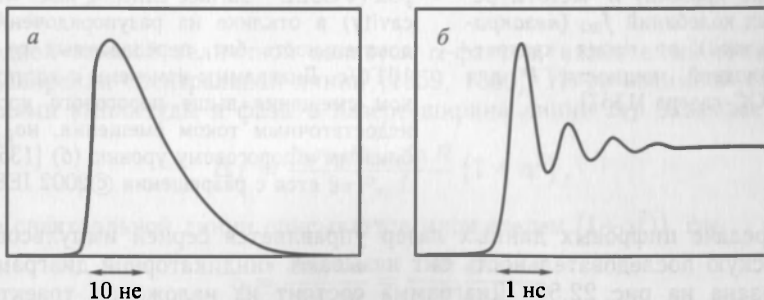


Рис. 22.54. Схематическое изображение отклика светодиода на импульс тока (а) и лазера на ступеньку тока (б)

В лазере сначала увеличивается плотность носителей. При достижении ее порогового значения увеличивается плотность фотонов. Лазерный импульс обедняет плотность носителей (к плотности ниже порога) быстрее, чем ток в состоянии эту плотность восполнить. Следовательно, интенсивность лазерного излучения падает

ниже уровня непрерывного излучения. Из связанных уравнений для изменения плотностей электронов и фотонов (n и N_{ph} соответственно) можно получить частоты релаксационных колебаний

$$f_{RO} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{v_g g' S_0}{\tau_{ph}} \right)^{1/2}, \quad (22.42)$$

где g' есть дифференциальное усиление $g' = dg/dn$ ($g(n) = g_0 + g'(n - n_0)$), а S_0 — плотность фотонов на объем, которая пропорциональна интенсивности лазерного излучения. Зависимость $f_{RO} \propto S_0^{1/2}$ также подтверждается экспериментально (рис. 22.55).

Частота
(ГГц)

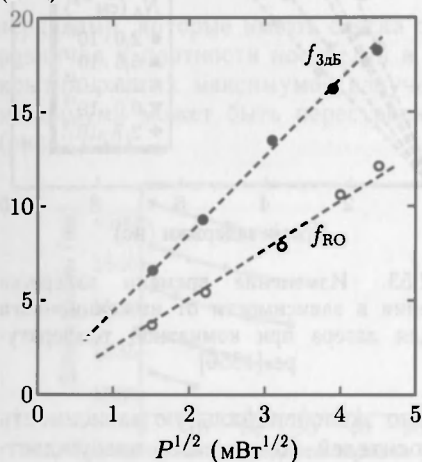


Рис. 22.55. Зависимость частоты среза $f_{3дБ}$ для малого сигнала (3 дБ) (закрашенные кружки) и частоты релаксационных колебаний f_{RO} (незакрашенные кружки) от корня квадратного из выходной мощности P для РОС-лазера [1357]

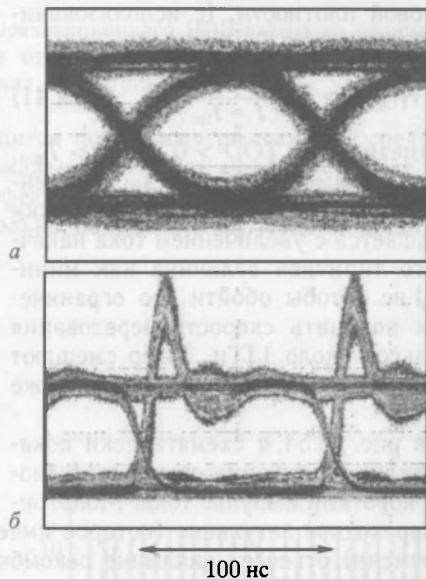


Рис. 22.56. Индикаторная диаграмма для одномодового VCSEL-лазера с вертикальным резонатором (VCSEL — surface-emitting laser with vertical cavity) в отклике на разупорядоченную последовательность бит, передаваемых со скоростью 10 Гб/с. Диаграммы измерены с достаточным током смещения выше порогового уровня (а) и недостаточным током смещения, но достаточно близким к пороговому уровню (б) [1358], печатается с разрешения ©2002 IEEE

При передаче цифровых данных лазер управляется серией импульсов. Отклик на хаотическую последовательность бит называют «индикаторной диаграммой», которая показана на рис. 22.56. Диаграмма состоит из наложения траекторий, подобно изображенным на рис. 22.54, б. Однозначное разделение между состояниями «включено» и «выключено» относительно четко определенных триггерных порогов может быть проведено только в том случае, если индикатор, формируемый наложением всех возможных траекторий, остается открытым. Из индикаторных диаграмм на рис. 22.56 можно видеть, что переполнение за счет РК может быть подавлено подачей на лазер постоянного тока смещения величиной выше порога.

Модуляция малым сигналом

При модуляции малыми сигналами ток инжекции I в режиме лазерного излучения изменяется периодически с небольшой амплитудой δI , где $\delta I \ll I$. Модуляция тока приводит к соответствующей вариации интенсивности выходного излучения. Частотный отклик ограничен дифференциальным усилением и коэффициентом сжатия усиления ϵ . Последняя величина отражает насыщение усиления с увеличением плотности фотонов S_0 в соответствии с формулой

$$g(n) = g_0 + \frac{g'(n - n_0)}{1 + \epsilon S_0}. \quad (22.43)$$

С увеличением мощности лазерного излучения, частотный отклик смещается в область более высоких частот, как показано на рис. 22.57.

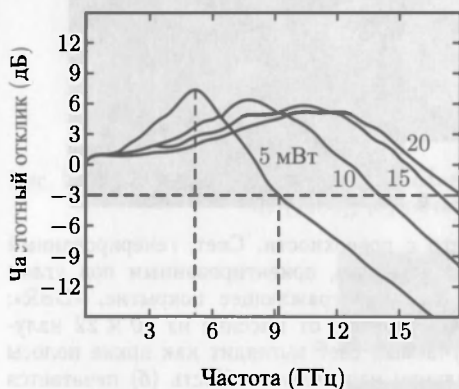


Рис. 22.57. Частотный отклик РОС-лазера при различных мощностях излучения [1357]

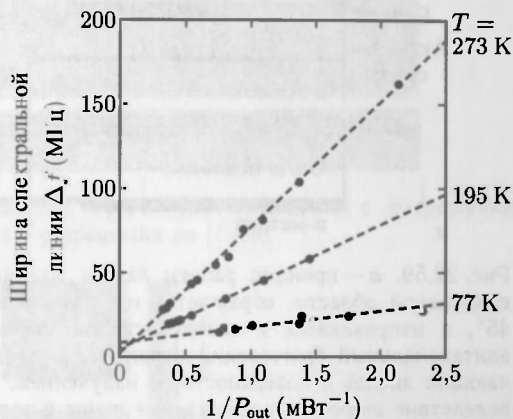


Рис. 22.58. Ширина спектральной линии Δf излучения полупроводникового лазера на GaAs/AlGaAs в непрерывном режиме при различных температурах как функция обратного значения мощности P_{out}^{-1} . При комнатной температуре $\alpha \approx 5$ [1361]

Фактор α

Еще одной важной величиной является α -фактор, называемый также коэффициентом уширения спектральной линии [1359, 1360]. Из-за взаимной связи между флуктуациями амплитуды и фазы в лазере ширина линии Δf оказывается больше ожидаемой:

$$\Delta f = \frac{\hbar \omega_{\text{г}} R_{\text{спонт}} \ln R}{8\pi P_{\text{out}} L} (1 + \alpha^2). \quad (22.44)$$

Уширение спектральной линии описывается множителем $(1 + \alpha^2)$, где

$$\alpha = \frac{dn_r/dn}{d\kappa/dn} = -\frac{4\pi}{\lambda} \frac{dn_r/dn}{g'}. \quad (22.45)$$

где κ обозначает мнимую часть показателя преломления ($n^* = n_r + i\kappa$). Типичные значения α лежат в пределах между 1 и 10. Ширина спектральной линии обратно пропорциональна выходной мощности (рис. 22.58).

22.4.14. Лазеры, излучающие перпендикулярно поверхности. В лазерах этого типа луч выходит перпендикулярно излучающей поверхности. Такие лазеры можно изготовить из горизонтальных (торцевых) излучателей с подходящим

зеркалом для отражения пучка в направлении поверхности. Эта технология требует изготовления наклонных поверхностей скола или микрооптических компонентов и позволяет достичь высокой удельной мощности излучения на единицу площади излучения. На рис. 22.59 показано поперечное сечение лазера с излучением с поверхности и горизонтальным резонатором (HCSEL — horizontal-cavity surface-emitting laser), а также излучение света от массива, состоящего из 220 таких лазеров. Этот лазер имеет зеркало, направляющее пучок сквозь подложку, ориентированное под углом 45° , и брэгговский отражатель в качестве зеркала для оптического резонатора. Зеркальная грань может быть сделана и так, чтобы излучение было направлено вверх, а не вниз (рис. 22.60). Еще одним способом вывести пучок из горизонтального резонатора является рифление поверхности в виде отражающей решетки.

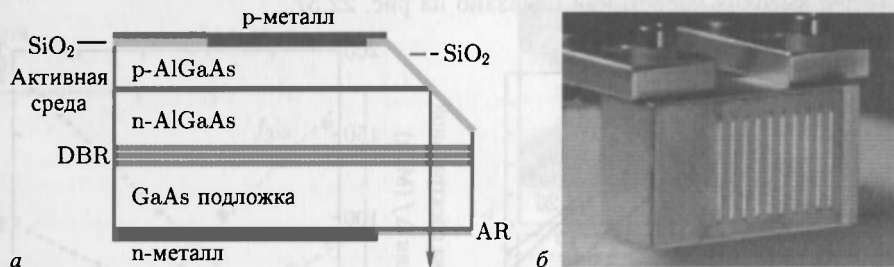


Рис. 22.59. *а* — принцип работы лазера, излучающего с поверхности. Свет, генерированный в активной области, отражается внутри кристалла зеркалом, ориентированным под углом 45° , и направляется к поверхности подложки; «AR»: антиотражающее покрытие, «DBR»: эпитаксиальный брэгговский отражатель. *б* — излучение света от массива из 10×22 излучающих диодов с поверхностным излучением. Излучаемый свет выглядит как яркие полосы вследствие широкого расхождения пучка в вертикальном направлении. Часть (*б*) печатается с соответствующего разрешения из [1362]

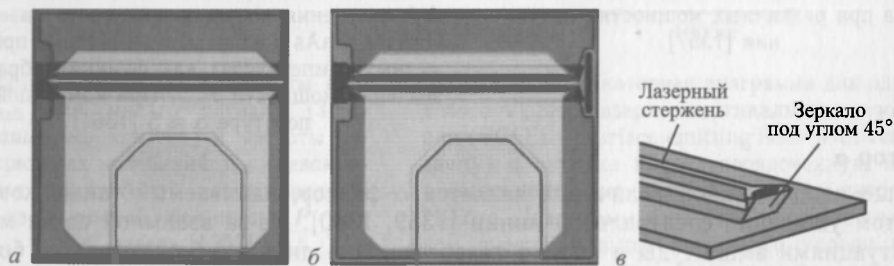


Рис. 22.60. *а* — лазер на InP с горизонтальным резонатором Фабри-Перо, длиной волны излучения 1310 нм и выходной мощностью 10 мВт, предназначенный для модуляции с полосой пропускания 2,5 ГГц/с. Правая грань формируется в виде распределенного брэгговского отражателя, излучение выходит слева. Область трапецевидной формы снизу посередине — контактная площадка для верхнего контакта. *б* — лазер с поверхностным излучением и горизонтальным резонатором. По сравнению с рисунком (*а*), правая грань заменена зеркалом, ориентированным под углом 45° , благодаря которому происходит излучение с поверхности подложки. *в* — чертеж, изображающий лазер со скошенной гранью. Части (*а*) и (*б*) из [1364]

Теперь перейдем к обсуждению лазера с поверхностным излучением и вертикальным резонатором (VCSEL — surface-emitting lasers with vertical-cavity), структура которого показана на рис. 22.25, *б*. Детальное рассмотрение работы лазеров этого типа можно найти в [1363]. Значение VCSEL-лазеров растёт по мере того, как было

решено множество проблем с их технологией и производством. Производство таких лазеров, как правило, организовано по планарной технологии, и они могут быть сконструированы в виде массивов излучателей (рис. 22.61). Причем возможно проведение их промышленного тестирования непосредственно на общей пластине. Эти лазеры позволяют получить симметричный (и даже с регулируемой асимметрией) профиль пучка (рис. 22.62) с возможностью управления поляризацией или фиксацией.

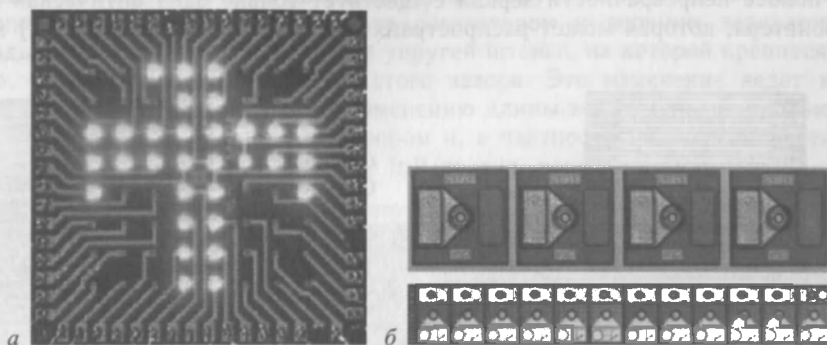


Рис. 22.61. а, б — массивы из VCSEL-излучателей. Часть (а) печатается с разрешения из [1365], (б) печатается с разрешения из [1366]

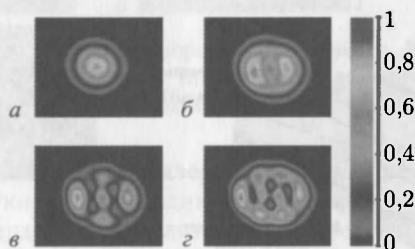


Рис. 22.62. Распределение в ближнем поле (в плоскости проекции) излучения VCSEL-лазера с оксидной апертурой 6 мкм при различных токах, а — 3,0 мА, б — 6,2 мА, в — 14,7 мА, г — 18 мА

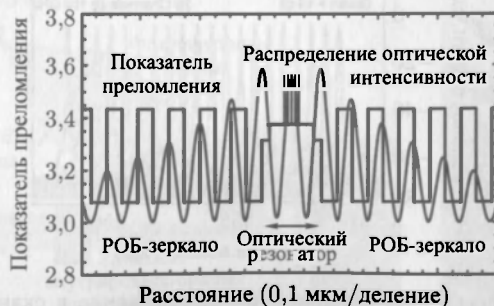


Рис. 22.63. Моделирование продольного распределения оптического поля в VCSEL-структуре. Активной средой являются пять квантовых ям в центре. Воспроизводится из [1368] с разрешения MRS Bulletin

Резонатор содержит два зеркала Брэгга с высокой отражающей способностью, находящиеся на расстоянии $\lambda/2$ или $3\lambda/2$, что позволяет его классифицировать как

микрорезонатор (см. раздел 18.1.7). Высокий показатель контраста можно получить с GaAs/AlAs зеркалами Брэгга, в которых слои AlAs селективно окисляются в разогретой влажной атмосфере. Чисто полупроводниковые зеркала Брэгга имеют довольно низкий показатель контраста, и требуется наличие нескольких их пар в резонаторе. Это представляет собой существенную проблему, например, в VCSEL-лазерах на InP. На рис. 22.63 показано распределение интенсивности света вдоль оси резонатора $3\lambda/2$. В полосу непрозрачности зеркал существует только одна оптическая мода — мода резонатора, которая может распространяться вдоль вертикального (z) направления.

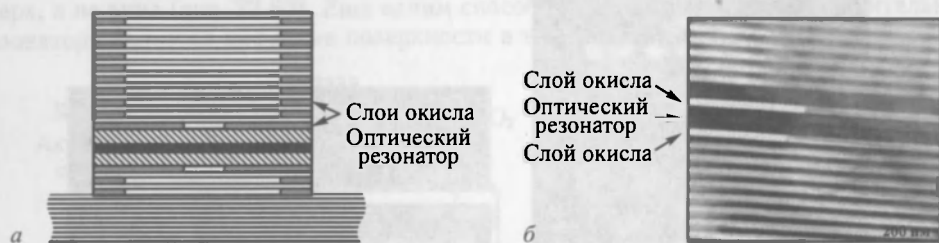


Рис. 22.64. *a* — схематическое изображение поперечного сечения VCSEL-лазера с оксидной апертурой, *б* — изображение поперечного сечения того же лазера в просвечивающем электронном микроскопе. Воспроизводится из [1368] с разрешения MRS Bulletin

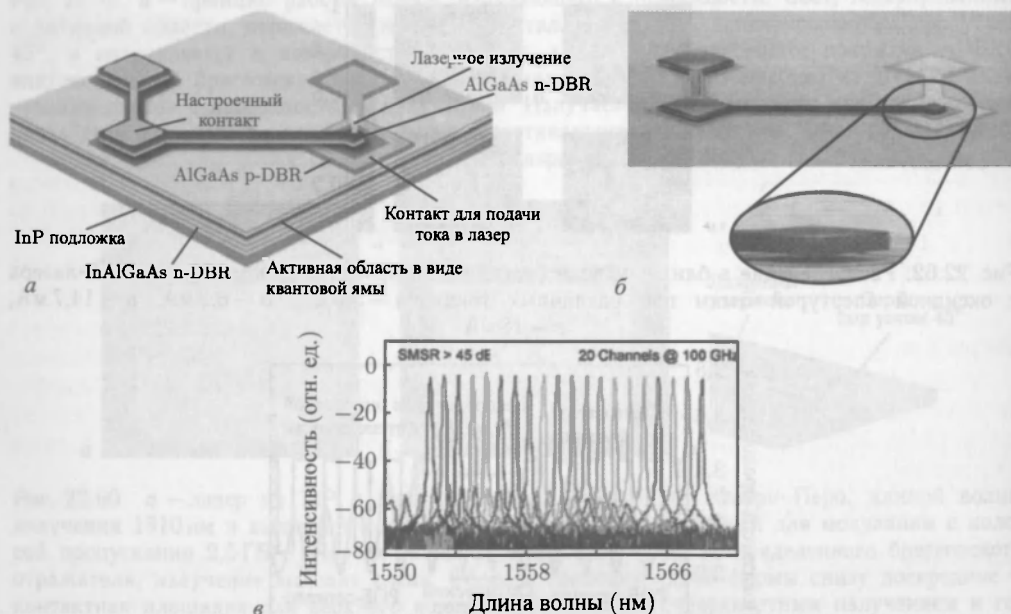


Рис. 22.65. *a* — схематическое изображение и *б* — изображение в сканирующем электронном микроскопе расположения элементов лазера VCSEL с воздушным зазором между активной областью и верхним зеркалом Брэгга, *в* — спектры излучения при различных условиях подстройки (толщине воздушных зазоров) [1372]

Путь электрического тока через активную область может быть задан при помощи оксидной апертуры. Эта апертура формируется путем селективного окисления слоя

AlAs, при котором в центре VCSEL-стержня образовывается круглое окно, как показано на рис. 22.64. Инжекция тока может производиться и через зеркала, если они соответствующим образом легированы. В качестве альтернативы ток может непосредственно подаваться в активный слой при помощи так называемых внутрирезонаторных контактов.

Длиной волны излучения VCSEL можно управлять посредством изменения температуры или мощности накачки. Подстройка излучения VCSEL возможна также изменением воздушного зазора между резонатором и верхним зеркалом [1367]. Прикладывая различное напряжение к упругой штанге, на которой крепится верхнее зеркало, можно изменять величину этого зазора. Это изменение ведет к сдвигу моды резонатора, и, следовательно, изменению длины волны излучения (рис. 22.65). VCSEL-лазер с таким воздушным зазором и, в частности, высококонтрастным зеркалом Брэгга, созданный на структуре InP/воздух, показан на рис. 22.66.

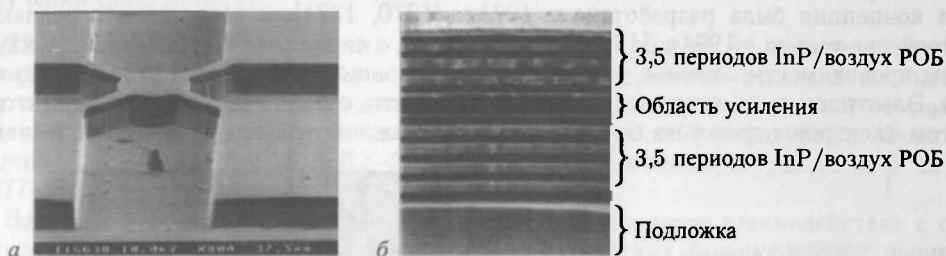


Рис. 22.66. *а* — VCSEL с воздушным зазором и *б* — зеркало Брэгга с высококонтрастными диэлектрическими границами раздела InP/воздух. Печатается с разрешения из [1373]. ©2002 IEEE

22.4.15. Полупроводниковые лазеры с оптической накачкой. Достаточно легкий способ накачки полупроводниковых лазеров — оптическая накачка. Эта техника аналогична твердотельным лазерам со светодиодной накачкой (DPSS — diode-pumped solid-state lasers). Полупроводниковый диод накачки подает световое излучение в соответствующую полупроводниковую структуру (рис. 22.67). Резонатор встроен между нижним зеркалом Брэгга на полупроводнике и выходным волноот-

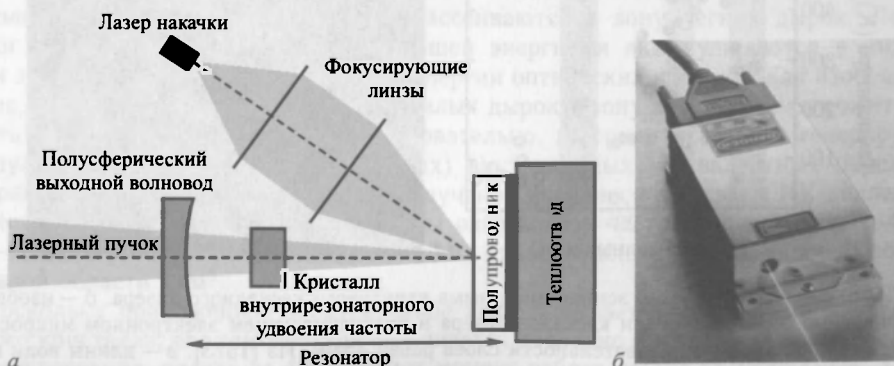


Рис. 22.67. *а* — расположение элементов полупроводникового лазера с оптической накачкой (OPSL). Полупроводниковый чип состоит из зеркала Брэгга в нижней части, нескольких квантовых ям и антиотражающего покрытия сверху [1368]. *б* — OPSEL-лазер (488 нм, 22 мВт, монтажная основа: 125 × 70 мм²). Печатается с разрешения [1374]

водом. Полупроводниковая структура содержит слои поглощения (барьеры), которые поглощают свет накачки, и квантовые ямы, которые генерируют лазерное излучение. Это излучение претерпевает внутрирезонаторное удвоение частоты. Чтобы достичь, например, выходного лазерного пучка с длиной волны 488 нм, для накачки применяется стандартный светодиод с излучением 808 нм. Квантовые ямы со структурой InGaAs/GaAs применяются для излучения на длине волны 976 нм. Другие конструкции квантовых ям позволяют излучать также и на других длинах волн. Такая технология позволяет уменьшить размеры лазеров, поскольку здесь рассеивание тепла значительно меньше [1369]. Полупроводниковый лазер с оптической накачкой (OPSL — optically pumped semiconductor laser) известен также под названием полупроводниковый дисковый лазер.

22.4.16. Квантовые каскадные лазеры. В квантовых каскадных лазерах (QCL — quantum cascade laser) усиление происходит на межподзонных переходах. Эта концепция была разработана в 1971 г. [1370, 1371], а воплощена в реальном устройстве только в 1994 г. [1325]. На рис. 22.68, *а* схематически показана структура зоны проводимости лазера с усилением на межзонных переходах в зоне проводимости. Электроны инжектируются в активную область с помощью токового инжектора. Затем электроны довольно быстро покидают нижний уровень, что и обеспечивает

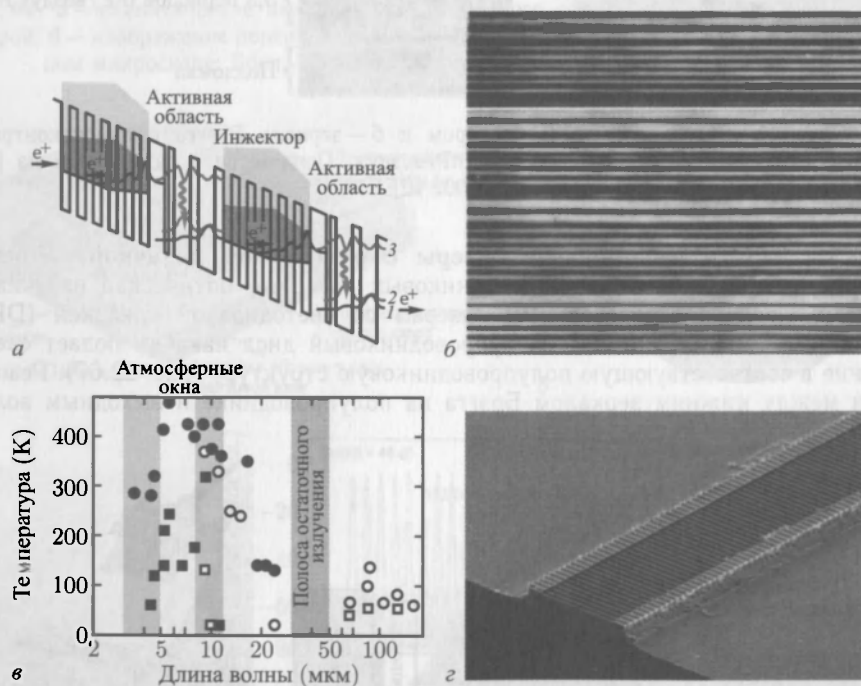


Рис. 22.68. *а* — схематическая зонная диаграмма квантового каскадного лазера. *б* — изображение поперечного сечения серии каскадов лазера в просвечивающем электронном микроскопе. Период вертикальной последовательности слоев равен 45 нм. Из [1373]. *в* — длины волн излучения и рабочие температуры для различных экспериментальных образцов квантовых каскадных лазеров (квадратиками показан непрерывный режим, кружками — импульсный режим, закрашенные — InP-структуры, незакрашенные — GaAs-структуры). Данные из [1376]. *г* — изображение комбинированного квантового каскадного РОС-лазера (период решетчатой структуры: 1,6 мкм) в сканирующем электронном микроскопе [1376]

инверсию. Далее, этот электрон экстрагируется в следующий инжектор. Активная среда лазера состоит из нескольких таких элементов, как показано на рис. 22.68, б. Поскольку каждый элемент может генерировать один фотон на электрон (с эффективностью η_1), полная квантовая эффективность N таких элементов $\eta = N\eta_1$ может быть больше единицы.

Длина волны излучения этих лазеров находится в дальнем или среднем ИК-диапазоне и зависит только от толщин слоев и не зависит от ширины запрещенной зоны материала (рис. 22.68, в). В среднем ИК-диапазоне лазер работает при комнатной температуре, в то время как в дальнем ИК-диапазоне его приходится довольно сильно охлаждать. Очевидна необходимость расширения рабочего диапазона до ТГц в ИК-диапазоне (длины волн для систем телекоммуникаций составляют 1,3 и 1,55 мкм). Концепция каскадных лазеров в комбинации с технологией распределенной обратной связи (DFB) может быть использована в целях получения одномодового излучения (рис. 22.68, г).

22.4.17. Лазеры на горячих дырках. Работа лазера на горячих дырках, который обычно изготавливается на р-легированном германии, основана на инверсии населенностей между подзонами для легких и тяжелых дырок. Этот лазер работает в скрещенных электрическом и магнитном полях (конфигурация Фойхта, обычно $E = 0,5\text{--}3\text{ кВ/см}$, $B = 0,3\text{--}2\text{ Т}$) при криогенных температурах ($T = 4\text{--}40\text{ К}$) [1377–1379].

Важным процессом рассеяния горячих носителей является взаимодействие с оптическими фононами (в основном, испускание оптических фононов). Этот процесс имеет пороговую энергию носителей, определяемую энергией оптических фононов. При достаточном сильных электрических полях и низкой температуре горячие носители ускоряются без акустического взаимодействия с фононами (баллистический перенос) вдоль кристаллографического направления, по которому приложено электрическое поле. Эти горячие носители достигают энергии оптических фононов и теряют всю свою энергию вследствие последующего испускания оптического фонона. Затем эти электроны ускоряются снова, повторяя то же направленное движение в пространстве импульсов. Это движение называется *потокowym*.

При величинах отношения $|E/B|$ порядка $1,5\text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Т}^{-1}$ тяжелые дырки ускоряются до энергий больших, чем энергия оптических фононов (37 МэВ в германии) и, следовательно, рассеиваются только этими фононами. При таких условиях несколько процентов тяжелых дырок рассеиваются в зону легких дырок. Легкие дырки остаются при существенно меньшей энергии и аккумулируются в нижней части зоны легких дырок, ниже уровня энергии оптических фононов, как изображено на рис. 22.69. Непрерывная накачка тяжелых дырок в зону легких дырок может приводить к инверсии населенностей. Следовательно, лазерное излучение генерируется в результате оптических (излучательных) внутризонных межвалентных переходов (см. раздел 9.5.5). Длина волны этого излучения находится в дальнем ИК-диапазоне, в районе 100 мкм. Типичные р-Ge-лазеры охватывают частотный диапазон 1–4 ТГц (300–70 мкм) [1380] и обеспечивают 1–10 Вт пиковой мощности при типовом объеме активной области 1 см^3 .

Поскольку приложенное электрическое поле вызывает значительный нагрев лазерного кристалла, его температура повышается довольно быстро, в течение нескольких микросекунд, вплоть до 40 К. В этот момент работа лазера прекращается. Таким образом, длительность возбуждения электрическим полем ограничена величиной в 1–5 мкс (что ограничивает мощность излучения), а частота повторения (лишь в несколько Герц) — необходимостью охлаждения кристалла до рабочей температуры. Исследования в основном направлены в сторону увеличения длительности рабочего

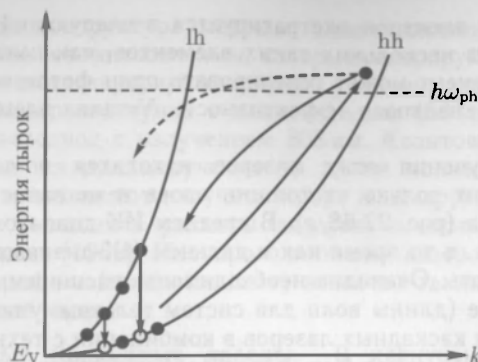


Рис. 22.69. Схематическое изображение цикла движения дырок в лазере на горячих дырках. Заполненные (пустые) кружки обозначают населенные (соответственно ненаселенные) дырочные состояния. Непрерывными линиями иллюстрируется потоковое движение тяжелых дырок, штриховая линия показывает рассеяние в зону легких дырок. Стрелками показаны излучательные межвалентные внутризонные переходы

цикла (возможно, до непрерывного режима) за счет меньших объемов и планарной формы вертикальных резонаторов [1381, 1382].

22.5. Полупроводниковые оптические усилители

Если грани лазерного кристалла имеют антиотражающее покрытие, среда лазерного усиления может быть использована в качестве полупроводникового оптического усилителя SOA (ПОУ). Подробно соответствующие проблемы изложены в [1383]. Оптическая обратная связь при этом исключается наклонной границей.

Клиновидная геометрия усилителя, показанная на рис. 22.70, а, позволяет использовать поперечно-одномодовый ввод излучения и сохранение качества поперечного пучка в течение всего распространения оптической волны в усилительной среде. Активная среда здесь представляет собой 8-нм квантовую яму на InGaAs, деформированную сжатием. Типичный угол клина находится в пределах 5–10°. Входная апертура — между 5 и 7 мкм. Длина усилителя равна 2040 мкм. В такой конструкции



Рис. 22.70. а — схематическое изображение геометрии клиновидного полупроводникового оптического усилителя. б — зависимость выходной оптической мощности от потребляемого тока усилителя при различных значениях входной оптической мощности, угол клина равен 5°. При нулевой входной мощности наблюдается только спонтанное и усиленное спонтанное излучения. Печатается с разрешения [1385]

оптическое усиление может достигать величины более 20dB (рис. 22.70, б). Автоколебания подавляются при токах вплоть до 2 А за счет антиотражающего покрытия с коэффициентом 10^{-4} в полосе 70 нм. Эффективность электронно-оптического преобразования описанным усилителем достигает более 40%. Если такой усилитель используется совместно с лазерным диодом (ведущим осциллятором), такая сборка называется усилителем оптической мощности с ведущим осциллятором (МОРА — master oscillator power amplifier), она показана на рис. 22.71. Модуляция входного сигнала также приводит к модуляции выходного излучения.

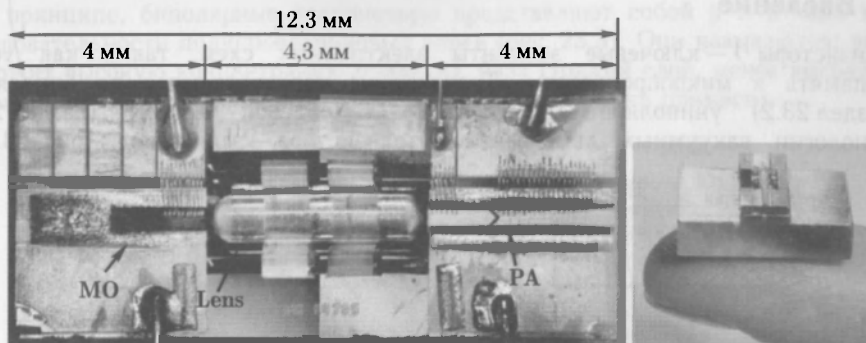


Рис. 22.71. Фотографии МОРА-сборки, состоящей из лазера (ведущего осциллятора, «МО»), стеклянной линзы («Lens») и клиновидного оптического усилителя (усилителя оптической мощности, «РА»), размещенных на кремниевой оптической «микроскамье» [1386]

Для использования в SOA может быть перспективна усилительная среда в форме массива квантовых точек [1381, 1388], благодаря быстрой динамике коэффициента усиления [1389] и довольно широкого спектра усиления (раздел 22.3.6).



Рис. 22.4. Структурная схема полупроводникового оптического усилителя

23 ТРАНЗИСТОРЫ

23.1. Введение

Транзисторы¹⁾ — ключевые элементы электронных схем, таких как усилители, память и микропроцессоры. Транзисторы подразделяются на биполярные и (раздел 23.2) униполярные, использующие полевой эффект (раздел 23.3). В технологии вакуумных ламп аналог транзистора — это триод (рис. 23.1, а).

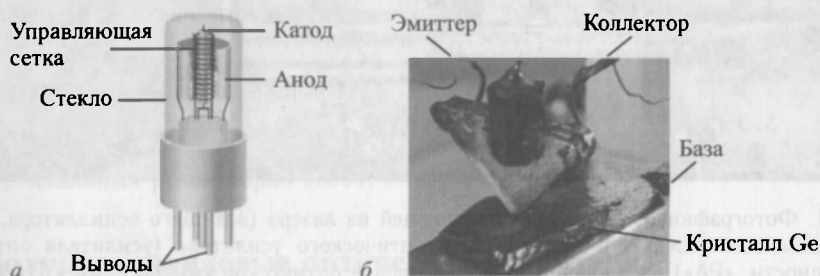


Рис. 23.1. а — схематичное изображение лампового триода. Поток электронов течет от подогретого катода к аноду, когда последний имеет положительный потенциал. Поток электронов управляется напряжением на сетке. б — первый экспериментальный транзистор фирмы Bell Laboratories, 1947

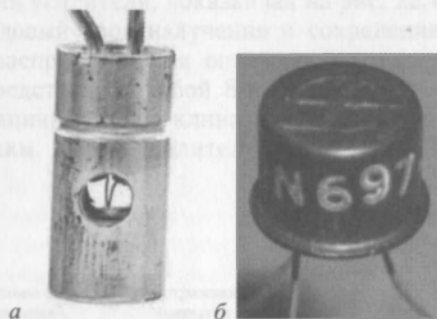


Рис. 23.2. а — первый коммерческий транзистор с точечным контактом от BTL (Bell Telephone Laboratories) с отверстием для регулировки прижимного контакта к кристаллу германия. Диаметр транзистора 5мм, 1948 г. б — первый высококачественный кремниевый транзистор (прп MESA технология), модель 2N697 от Fairchild Semiconductor, 1958 (по цене в 200\$ долларов США, в 1960 году 28,5\$). Производится до сих пор (0,95\$ в 2006 году)

¹⁾ Термин «транзистор» (transistor) был образован от англ. «transconductance» («крутизна», управляемая проводимость) или «transfer» (перенос) и «varistor» (варистор) после того, как первоначально такие устройства были названы «semiconductor triodes» (полупроводниковые триоды). Главный прорыв был достигнут в 1947 году, когда первый транзистор был реализован и продемонстрировал усиление (рис. 1.6 и 23.1, б).

Конструкция транзисторов оптимизируется исходя из задач их конкретного применения: в аналоговых схемах — для обеспечения линейности и высокочастотности характеристик, в цифровых схемах — для снижения потребляемой мощности и времени переключения. Внешний вид ранних коммерческих реализаций транзистора показан на рис. 23.2.

23.2. Биполярные транзисторы

В принципе, биполярные транзисторы представляют собой р-р-р- или п-р-п-последовательности полупроводниковых слоев (рис. 23.3). Они называются: эмиттер (содержит высокую концентрацию примеси), база (тонкий слой, менее высокая концентрация примеси) и коллектор (нормальная концентрация примеси).

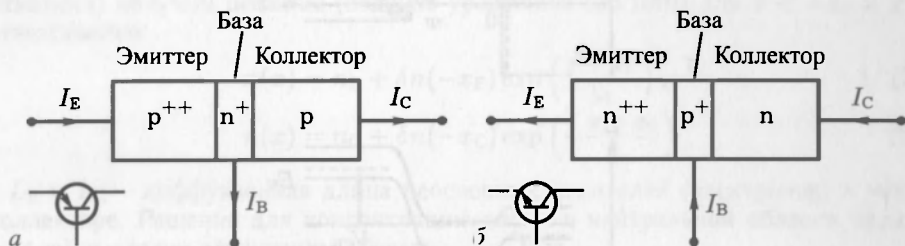


Рис. 23.3. Схематическое изображение структуры транзистора р-р-р- (а) и п-р-п- (б) типов и соответствующие символы, используемые в электрических схемах

Транзистор можно рассматривать как встречное соединение двух диодов (эмиттер-база и база-коллектор). Важно отметить, что толщина слоя базы должна быть достаточно мала (относительно диффузионной длины неосновных носителей), чтобы неосновные носители заряда из эмиттера могли достигать коллектора посредством диффузии.

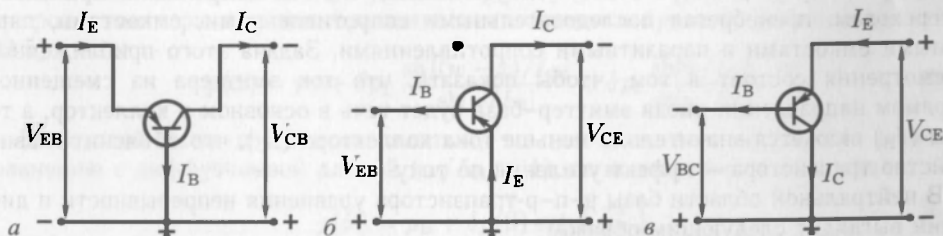


Рис. 23.4. Основные схемы включения транзисторов, названные по общему выводу: а — с общей базой; б — с общим эмиттером; в — с общим коллектором (в)

На рис. 23.4 показаны три основные схемы включения транзисторов. Они классифицируются по общему выводу относительно входа и выхода схемы. Области пространственного заряда (ОПЗ) и диаграмма энергетических зон для р-р-р-транзистора в схеме с общей базой изображены на рис. 23.5. Диод эмиттер-база включен в прямом направлении для обеспечения инжекции электронов в базу. Диод база-коллектор включен в обратном направлении. Инжектированные электроны диффундируют сквозь базу и достигают нейтральной области коллектора посредством высокого дрейфового поля.

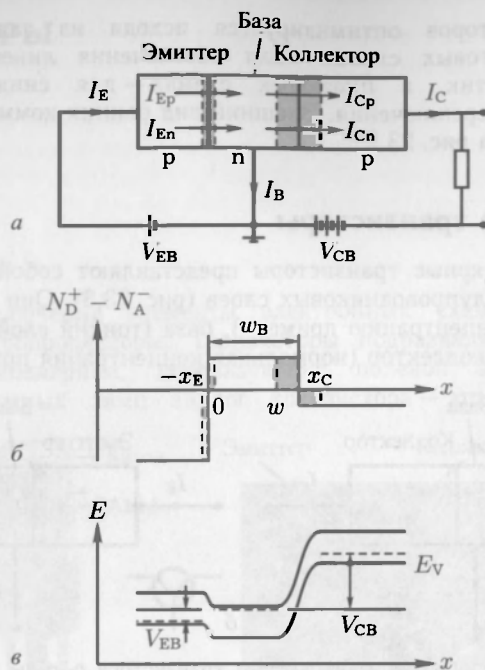


Рис. 23.5. *a* — p-p-p-транзистор в схеме с общей базой. *б* — профиль легирования и области пространственного заряда (аппроксимация резких границ обеднения). *в* — диаграмма энергетических зон для типичного рабочего режима

23.2.1. Плотность носителей и токи. Моделирование реальных транзисторов — довольно сложная задача. Здесь мы рассмотрим транзистор в приближении резких p-p-переходов. При этом будем полагать, что все напряжения приложены к переходам, пренебрегая последовательными сопротивлениями, емкостями, паразитными емкостями и паразитными сопротивлениями. Задача этого приближенного рассмотрения состоит в том, чтобы показать, что ток эмиттера из смещенного в прямом направлении диода эмиттер-база будет течь в основном в коллектор, а ток базы (I_B) окажется значительно меньше тока коллектора (I_C), что объяснит главное свойство транзистора — эффект усиления по току.

В нейтральной области базы p-p-p-транзистора уравнения непрерывности и диффузии выглядят следующим образом:

$$0 = D_B \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{p - p_B}{\tau_B}, \quad (23.1a)$$

$$j_p = -e D_B \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (23.1б)$$

$$j_{\text{tot}} = j_n + j_p, \quad (23.1в)$$

где D_B — коэффициент диффузии для неосновных носителей (дырок) в области базы; p — концентрация дырок; p_B — равновесная концентрация дырок в области базы; τ_B — время жизни неравновесных дырок.

Из главы о полупроводниковых диодах (гл. 20) мы знаем, что на границе обедненного слоя концентрация дырок растет как $\exp(eV/kT)$ (см. уравнения (20.84a, б)).

Поэтому, на границах эмиттер-база (см. рис. 23.5, а):

$$\delta p(0) = p(0) - p_B = p_B [\exp(\beta V_{EB} - 1)], \quad (23.2a)$$

$$\delta n(-x_E) = n(-x_E) - n_E = n_E [\exp(\beta V_{EB} - 1)], \quad (23.26)$$

где n_E и p_B — равновесные концентрации электронов и дырок на границах эмиттера и базы соответственно.

Аналогично, на границах диода база-коллектор имеем:

$$\delta p(w) = p(w) - p_B = p_B [\exp(\beta V_{CB} - 1)], \quad (23.3a)$$

$$\delta n(x_C) = n(x_C) - n_C = n_C [\exp(\beta V_{CB} - 1)]. \quad (23.36)$$

Рассмотрим граничные условия для уравнений диффузии в легированных слоях р-типа и в нейтральной области базы п-типа. Для р-слоев (с бесконечно длинными контактами) получим решение (подобно уравнению (20.109)) для $x < -x_E$ и $x > x_C$ соответственно:

$$n(x) = n_E + \delta n(-x_E) \exp\left(\frac{x + x_E}{L_E}\right), \quad (23.4a)$$

$$n(x) = n_C + \delta n(x_C) \exp\left(-\frac{x - x_C}{L_C}\right), \quad (23.46)$$

где L_E и L_C — диффузионная длина неосновных носителей (электронов) в эмиттере и коллекторе. Решение для концентрации дырок в нейтральной области базы ($0 < x < w$) выглядит следующим образом:

$$p(x) = p_B + \left[\frac{\delta p(w) - \delta p(0) \exp(-w/L_B)}{2 \operatorname{sh}(w/L_B)} \right] \exp\left(\frac{x}{L_B}\right) - \left[\frac{\delta p(w) - \delta p(0) \exp(w/L_B)}{2 \operatorname{sh}(w/L_B)} \right] \exp\left(-\frac{x}{L_B}\right). \quad (23.5)$$

Обозначим избыточную концентрацию дырок для $x=0$ и $x=w$ как $\delta p_E = \delta p(0)$ и $\delta p_C = \delta p(w)$ соответственно. Типичный (нормальный) режим работы для схемы с общей базой выполняется при условии $\delta p_C = 0$ (рис. 23.8, а). В инверсном включении роли эмиттера и коллектора меняются местами и $\delta p_E = 0$. Запишем уравнение (23.5) в виде

$$p(x) = p_B + \delta p_E \frac{\operatorname{sh}[(w-x)/L_B]}{\operatorname{sh}[w/L_B]} + \delta p_C \frac{\operatorname{sh}[w/L_B]}{\operatorname{sh}[w/L_B]}. \quad (23.6)$$

Если слой базы достаточно толстый, т.е. $w \rightarrow \infty$ или достаточно велик по сравнению с диффузионной длиной ($w/L_B \gg 1$), то концентрация носителей

$$p(x) = p_B + \delta p(0) \exp\left(\frac{-x}{L_B}\right) \quad (23.7)$$

не зависит от коллектора. В этом случае транзисторного эффекта не будет.

Связь между токами эмиттера и коллектора, которые являются производными $\delta p/\delta x$ при $x=0$ и $x=w$ соответственно, проявляется только при довольно тонком слое базы.

Из (23.6) плотность дырочных токов при $x=0$ и $x=w$ выражается как ¹⁾

$$j_{Ep} = j_p(0) = e \frac{D_B}{L_B} \left[\delta p_E \coth\left(\frac{w}{L_B}\right) - \delta p_C \operatorname{csch}\left(\frac{w}{L_B}\right) \right], \quad (23.8a)$$

$$j_{Ep} = j_p(0) = e \frac{D_B}{L_B} \left[\delta p_E \operatorname{csch}\left(\frac{w}{L_B}\right) - \delta p_C \coth\left(\frac{w}{L_B}\right) \right]. \quad (23.86)$$

¹⁾ $\coth x \equiv \operatorname{ch} x / \operatorname{sh} x$, $\operatorname{csch} x \equiv 1 / \operatorname{sh} x$.

Из (23.4а, б) плотность тока электронов при $x = -x_E$ и $x = x_C$ выражается как ($\delta n_E = \delta n(-x_E)$ и $\delta n_C = \delta n(x_C)$)

$$j_{En} = j_n(-x_E) = e \frac{D_B}{L_B} \delta n_E, \quad (23.9a)$$

$$j_{Cn} = j_n(x_C) = -e \frac{D_C}{L_C} \delta n_C. \quad (23.9б)$$

Полная плотность тока эмиттера (подобно (20.102)) при этом

$$j_E = j_p(0) + j_n(-x_E) = e \frac{D_B}{L_R} \left[\delta p_E \coth \left(\frac{w}{L_B} \right) - \delta p_C \operatorname{csch} \left(\frac{w}{L_B} \right) \right] + e \frac{D_E}{L_E} \delta n_E, \quad (23.10)$$

а полная плотность тока коллектора равна

$$j_C = j_p(w) + j_n(x_C) = e \frac{D_B}{L_R} \left[\delta p_E \operatorname{csch} \left(\frac{w}{L_B} \right) - \delta p_C \coth \left(\frac{w}{L_B} \right) \right] - e \frac{D_C}{L_C} \delta n_C. \quad (23.11)$$

В этих выражениях фигурируют только диффузионные токи. Дополнительно к ним следует рассмотреть и рекомбинационные токи в обедненных слоях, в особенности, при малых напряжениях на р-п-переходах.

23.2.2. Усиление по току. Ток эмиттера состоит из двух составляющих: тока дырок I_{pE} , инжектированного из базы, и тока электронов I_{nE} , инжектированного из эмиттера в базу (рис. 23.5, а). Аналогичным образом ток коллектора состоит из дырочного и электронного токов I_{pC} и I_{nC} соответственно.

Полный ток эмиттера делится на ток базы и ток коллектора:

$$I_E = I_B + I_C. \quad (23.12)$$

Коэффициент усиления для схемы с общей базой:

$$\alpha_0 = h_{FB} = \frac{\partial I_C}{\partial I_E} = \frac{\partial I_{pE}}{\partial I_E} \frac{\partial I_{pC}}{\partial I_{pE}} \frac{\partial I_C}{\partial I_{pC}} = \gamma \alpha_T M, \quad (23.13)$$

где γ — эффективность эмиттера, α_T — коэффициент передачи базы, M — коэффициент умножения коллекторов. Поскольку коллектор обычно работает ниже порога лавинного умножения, то $M = 1$.

Коэффициент усиления по току для схемы с общим эмиттером:

$$\beta_0 = h_{FE} = \frac{\partial I_C}{\partial I_B}. \quad (23.14)$$

Используя (23.12), получим:

$$\beta_0 = \frac{\partial I_E}{\partial I_B} - 1 = \frac{\partial I_E}{\partial I_C} \frac{\partial I_C}{\partial I_B} - 1 = \frac{1}{\alpha_0} \beta_0 - 1 = \frac{\alpha_0}{1 - \alpha_0}. \quad (23.15)$$

Поскольку у хорошо сконструированных транзисторов коэффициент α_0 близок к единице, β_0 относительно большое число, например $\beta_0 = 99$ для $\alpha_0 = 0,99$.

Эффективность эмиттера (A означает площадь транзистора):

$$\gamma = A \left. \frac{\partial j_p}{\partial I_E} \right|_{x=0} = \left[1 + \frac{n_E}{p_B} \frac{D_E}{D_B} \frac{L_B}{L_E} \operatorname{th} \left(\frac{w}{L_B} \right) \right]^{-1}. \quad (23.16)$$

Коэффициент передачи базы — отношение количества неосновных носителей, достигших коллектора, к общему количеству инжектированных неосновных носителей:

$$\alpha_T = \frac{j_p(w)}{j_p(0)} = \frac{\partial p / \partial x|_{x=w}}{\partial p / \partial x|_{x=0}} = \frac{1}{\operatorname{ch}(w/L_B)} \approx 1 - \frac{w^2}{2L_B^2}. \quad (23.17)$$

Полученные приближенные выражения достаточно хороши, если α_0 близко к единице. Если длина базы равна десятой части диффузионной длины, то коэффициент

передачи базы $\alpha_T > 0,995$. Тогда определяющим для β_0 является эффективность эмиттера

$$\beta_0 = h_{FE} \approx \frac{\gamma}{1 - \gamma} \propto \frac{N_E}{w N_B}, \quad (23.18)$$

где N_E и N_B — уровни концентраций для эмиттера и базы соответственно. Токи коллектора и базы показаны на рис. 23.6 как функции напряжения эмиттер–база, т. е. напряжения на диоде инжекции. Ток коллектора близок к току диода эмиттер–база и показывает зависимость $\propto \exp(eV_{EB}/kT)$. Ток базы имеет похожий наклон, но его

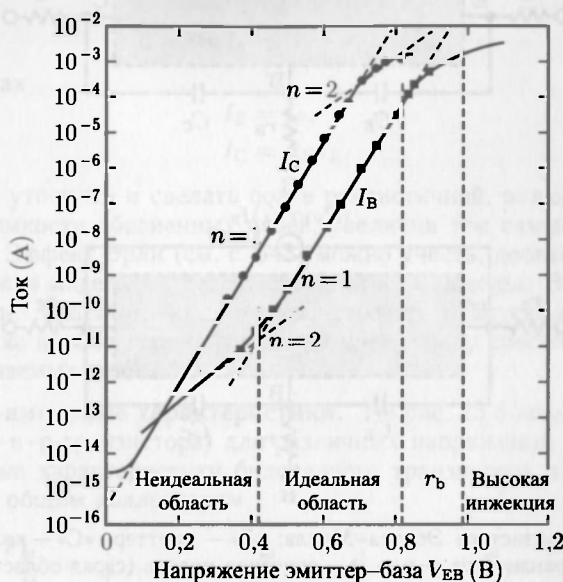


Рис. 23.6. Ток коллектора I_C и ток базы I_B как функция от напряжения эмиттер–база V_{EB} [1390]

абсолютные значения существенно меньше по амплитуде. При малых прямых напряжениях, приложенных к диоду эмиттер–база, доминирует ток безызлучательной рекомбинации в обедненном слое эмиттерного перехода, который течет через контакт базы и имеет коэффициент наклона (m на рис. 23.6), близкий к 2.

23.2.3. Модель Эберса–Молла. Модель Эберса–Молла (рис. 23.7) была разработана в 1954 году и является относительно простой моделью транзистора, включающей всего три параметра (рис. 23.7, а). Эта модель может быть (и должна быть) уточнена дополнительными параметрами (рис. 23.7, б, в). Модель рассматривает транзистор как встречное соединение двух идеальных диодов (F — прямой, R — обратный) с параллельными источниками дополнительного тока. F-диод моделирует переход эмиттер–база, а R-диод — переход коллектор–база.

Токи этих диодов:

$$I_F = I_{F0}[\exp(\beta V_{EB}) - 1], \quad (23.19a)$$

$$I_R = I_{R0}[\exp(\beta V_{CB}) - 1]. \quad (23.19б)$$

Используя (23.8 а,б)–(23.11), токи эмиттера и коллектора:

$$I_E = \hat{a}_{11}[\exp(\beta V_{EB}) - 1] + \hat{a}_{12}[\exp(\beta V_{EB}) - 1], \quad (23.20a)$$

$$I_C = \hat{a}_{21}[\exp(\beta V_{EB}) - 1] + \hat{a}_{22}[\exp(\beta V_{EB}) - 1], \quad (23.20б)$$

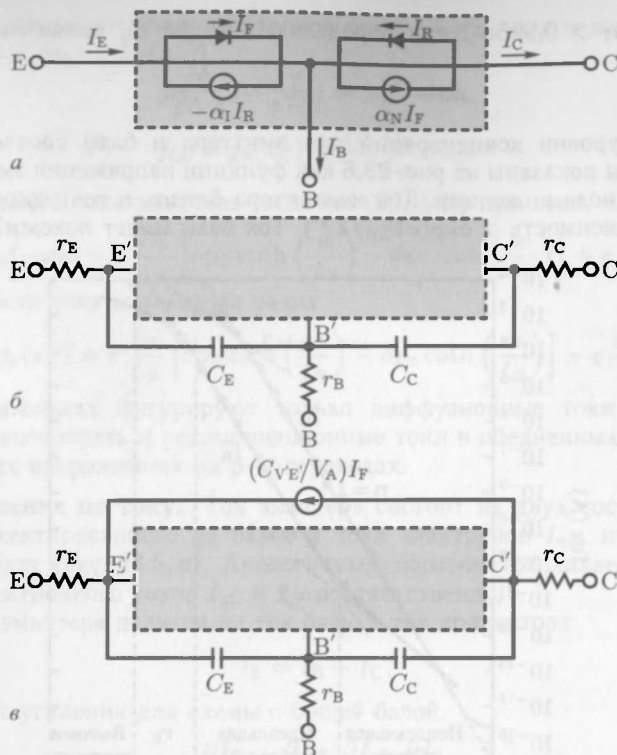


Рис. 23.7. Модель транзистора Эберса-Молла: «Е» — эмиттер, «С» — коллектор, «В» — база. Токи показаны для транзистора р-н-р. а — основная модель (серая область на рисунках б, в). б — модель с последовательными резисторами и конденсаторами обедненных слоев. в — модель, учитывающая эффект Эрли (V_A — напряжение Эрли)

с коэффициентами:

$$\hat{a}_{11} = eA \left[p_B \frac{D_B}{L_B} \coth \left(\frac{w}{L_B} \right) + n_E \frac{D_E}{L_E} \right], \quad (23.21a)$$

$$\hat{a}_{12} = -eA p_B \frac{D_B}{L_B} \operatorname{csch} \left(\frac{w}{L_B} \right), \quad (23.21б)$$

$$\hat{a}_{21} = eA p_B \frac{D_B}{L_B} \operatorname{csch} \left(\frac{w}{L_B} \right) = -\hat{a}_{12}, \quad (23.21в)$$

$$\hat{a}_{22} = -eA \left[p_B \frac{D_B}{L_B} \operatorname{csch} \left(\frac{w}{L_B} \right) + n_C \frac{D_C}{L_C} \right]. \quad (23.21г)$$

С другой стороны токи через выводы транзистора в модели Эберса-Молла:

$$I_E = I_F - \alpha_I I_R, \quad (23.22a)$$

$$I_C = \alpha_N I_F - I_R, \quad (23.22б)$$

$$I_B = (1 - \alpha_N) I_F + (1 - \alpha_I) I_R. \quad (23.22в)$$

Последнее уравнение получено из (23.22a, б), используя (23.12). Сравнивая (23.19a, б) и (23.21 а-г), найдем:

$$I_{F0} = \hat{a}_{11}, \quad (23.23a)$$

$$I_{R0} = -\hat{a}_{22}, \quad (23.23б)$$

$$\alpha_I = \hat{a}_{12}/I_{R0}, \quad (23.23в)$$

$$\alpha_N = \hat{a}_{21}/I_{F0} = -\hat{a}_{12}/I_{F0} = -\alpha_I I_{R0}/I_{F0}. \quad (23.23г)$$

Константы α_N и α_I — прямой («нормальный», $\alpha_N = \alpha_0$ из (23.13)) и обратный («инверсный») коэффициенты усиления для схемы с общей базой. Обе константы больше нуля. Обычно $\alpha_N \approx 0,98 \dots 0,998 < 1$ и $\alpha_I \approx 0,5 \dots 0,9 < \alpha_N$. Модель имеет три независимых параметра, например, α_N, I_{F0}, I_{R0} . Уравнения (23.22а, б) могут быть преобразованы к виду

$$I_E = \alpha_I I_C + (1 - \alpha_I \alpha_N) I_F, \quad (23.24а)$$

$$I_C = \alpha_N I_E - (1 - \alpha_I \alpha_N) I_F. \quad (23.24б)$$

В обычных режимах

$$I_E = I_F, \quad (23.25а)$$

$$I_C = \alpha_N I_E. \quad (23.25б)$$

Модель можно уточнить и сделать более реалистичной, включив последовательные резисторы и емкости обедненных слоев, увеличив тем самым количество параметров до восьми. Эффект Эрли (см. с. 648) можно учесть, добавив дополнительный источник тока. Такая модель является «стандартной» моделью Эберса-Молла с девятью параметрами. Модель можно совершенствовать и другими дополнительными параметрами, однако необходимо найти компромисс между простотой моделирования и точностью получаемых данных.

23.2.4. Вольт-амперные характеристики. На рис. 23.8 показана концентрация дырок в п-базе (р-п-р-транзистора) для различных напряжений. На рис. 23.9 показаны вольтамперные характеристики биполярного транзистора в схемах включения с общей базой и с общим коллектором.

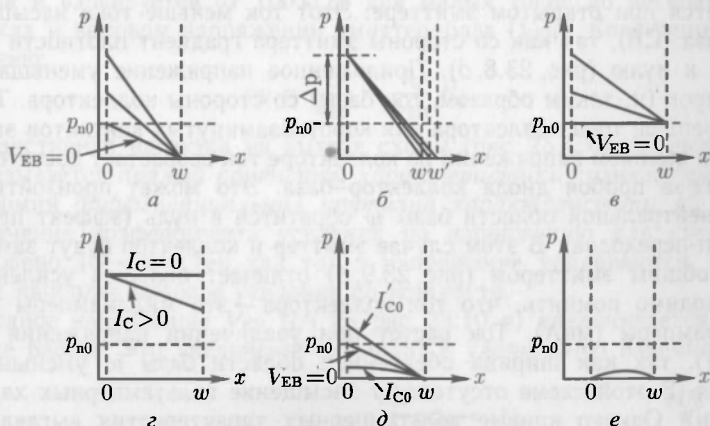


Рис. 23.8. Концентрация дырок (линейный масштаб) в области базы (нейтральная часть базы от 0 до w) р-п-р-транзистора для различных напряжений. а — различные прямо приложенные напряжения эмиттер-база (V_{EB}) при постоянном напряжении коллектор-база, $V_{CB} = \text{const}$. б — $V_{EB} = \text{const}$ при различных V_{CB} . в — различные значения $V_{EB} > 0$, $V_{CB} = 0$. г — оба р-п-перехода при прямом смещении. д — различие для I_{C0} и I_C . е — оба р-п-перехода при обратном смещении [384]

В схеме включения с общей базой (рис. 23.9, а) ток коллектора практически равен току эмиттера и почти не зависит от напряжения коллектор-база. Из (23.24б) зависимость тока коллектора от напряжения коллектор-база (в модели Эберса-Молла)

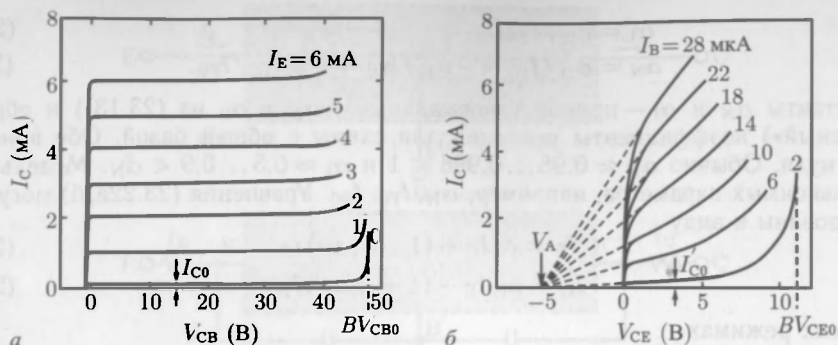


Рис. 23.9. Вольт-амперные характеристики р-р-р-транзистора — ток коллектора от напряжения коллектор-база (V_{CB}) и от напряжения коллектор-эмиттер (V_{CE}). *а* — для схемы с общей базой (СВ) (рис. 23.4, *а*) при различных токах эмиттера [1391]. *б* — для схемы с общим эмиттером (СЕ) (рис. 23.4, *б*) [1392]

имеет вид:

$$I_C = \alpha_N I_E - (1 - \alpha_1 \alpha_N) I_{R0} [\exp(\beta V_{CB}) - 1]. \quad (23.26)$$

К р-р-переходу коллектор-база приложено обратное смещение (V_{CB}). Следовательно, второй член уравнения равен нулю для нормальных условий работы. Исходя из того, что $\alpha_N \leq 1$, ток коллектора почти равен току эмиттера.

Даже при нулевом напряжении коллектор-база ($V_{CB} = 0$) (условия из рис. 23.8, *в*), дырки все еще экстрагируются из базы, так как $\partial p / \partial x|_{x=w>0} > 0$. Небольшое прямое напряжение должно быть приложено к диоду коллектор-база, чтобы обеспечить нулевой ток, т. е. $\partial p / \partial x|_{x=w} = 0$ (рис. 23.8, *з*). Ток насыщения коллектора (I_{C0}) измеряется при открытом эмиттере. Этот ток меньше тока насыщения диода коллектор-база (СВ), так как со стороны эмиттера градиент плотности дырок в базе стремится к нулю (рис. 23.8, *д*). Приложенное напряжение уменьшает градиент плотности дырок (и, таким образом, ток базы) со стороны коллектора. Ток I_{C0} , следовательно, меньше тока коллектора для короткозамкнутых контактов эмиттер-база ($V_{EB} = 0$). При высоком напряжении на коллекторе ток возрастает достаточно быстро, как BV_{CBO} из-за пробоя диода коллектор-база. Это может произойти и потому, что ширина нейтральной области базы w обратится в нуль (эффект прокола базы, смыкания р-р-переходов). В этом случае эмиттер и коллектор будут замкнуты.

Схему с общим эмиттером (рис. 23.9, *б*) отличает большое усиление по току I_C / I_B . Необходимо помнить, что ток коллектора — это миллиамперы (мА), а ток базы — микроамперы (мкА). Ток растет при увеличении напряжения коллектор-эмиттер (V_{CE}), так как ширина обедненной области базы w уменьшается, а β_0 увеличивается. В этой схеме отсутствует насыщение вольт-амперных характеристик (эффект Эрли). Однако кривые вольт-амперных характеристик выглядят так, как будто они начинаются в отрицательной области напряжения коллектор-эмиттер, так называемое напряжение Эрли (V_A). В линейной области характеристика может быть аппроксимирована уравнением:

$$I_C = (1 + V_{CE} / V_A) \beta_0 I_B. \quad (23.27)$$

Физическая причина увеличения тока коллектора при увеличении напряжения коллектор-эмиттер (V_{CE}) — увеличение обратного напряжения на диоде коллектор-база, которое приводит к так называемой модуляции толщины базы, которая показана на рис. 23.8, *б*. Это приводит к расширению слоя обеднения перехода коллектор-база и вследствие этого к уменьшению нейтральной области базы w . Величина w будет

все меньше и меньше по сравнению с геометрической шириной базы (w_B). Когда w уменьшается, коэффициент передачи базы α_T (23.17) становится близким к единице и коэффициент усиления по току β_0 (23.15) увеличивается. Таким образом, ток коллектора увеличивается при неизменном токе базы. Для транзисторов, у которых геометрическая ширина базы намного больше ширины обедненных слоев, напряжение Эрли

$$V_A \approx \frac{e}{\epsilon_s} N_B w_B^2. \quad (23.28)$$

Для небольших напряжений коллектор–эмиттер ток быстро падает до нуля. Напряжение V_{CE} обычно распределено таким образом, что диод эмиттер–база положительно смещен, а к диоду коллектор–база приложено высокое обратное напряжение. Если напряжение V_{CE} упадет ниже определенного значения (около 1 В для кремниевых транзисторов), то смещения диода коллектор–база не будет. Дальнейшее уменьшение напряжения V_{CE} смещает диод коллектор–база в прямом направлении и вызывает быстрое уменьшение тока коллектора до нуля.

23.2.5. Основные схемы включения

Схема с общей базой

В схеме с общей базой нет усиления по току, так как токи, текущие через эмиттер и коллектор, практически одинаковы. Однако в такой схеме действует усиление по напряжению, так как ток коллектора может обеспечить большое падение напряжения на резистивной нагрузке.

Схема с общим эмиттером

Входное сопротивление схемы с общим эмиттером (рис. 23.10, а) зависит от диода эмиттер–база и варьируется от 100 кОм для малых токов до нескольких Ом при больших токах и высоком напряжении эмиттер–база (V_{EB}). Коэффициент усиления по напряжению:

$$r_V = \frac{V_{CE}}{V_{EB}} = \frac{I_C}{V_{EB}} R_L, \quad (23.29)$$

где R_L — резистивная нагрузка на выходе схемы (рис. 23.4, б). Коэффициент $g_m = I_C/V_{EB}$ называется *прямой крутизной характеристики* транзистора. Также применяется термин *дифференциальная крутизна характеристики* $g'_m = \partial I_C / \partial V_{EB}$. Типовое значение коэффициента усиления по напряжению для схемы с общим эмиттером равно 10^2 – 10^3 . Так как ток и напряжение усиливаются, этот вариант схемы имеет наиболее высокое усиление по мощности.

Если входное напряжение V_{EB} (U_1 на рис. 23.10, а) увеличивается, то ток коллектора тоже растет. Это увеличение приводит к увеличению падения напряжения

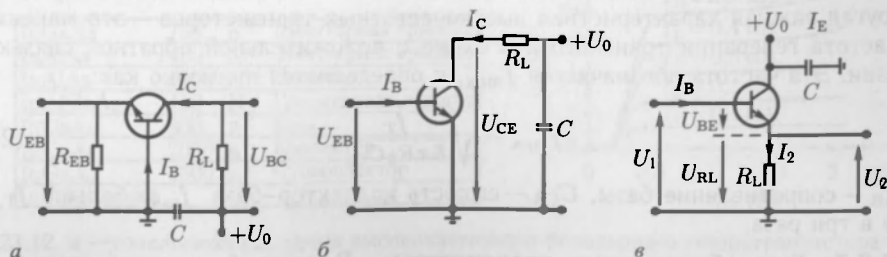


Рис. 23.10. Схема с общей базой (а), с общим эмиттером (б), с общим коллектором (в) с внешней нагрузкой

на резистивной нагрузке R_L и снижению выходного напряжения U_2 . Таким образом, данная схема является инвертирующим усилителем.

Схема с общим коллектором

На рис. 23.10, в коллектор для переменных токов оказывается подключенным к земле (через конденсатор C). Входной и выходной токи текут через резистивную нагрузку, на которой падает часть входного напряжения. Входное напряжение V_1 делится между нагрузочным резистором R_L и диодом эмиттер–база, напряжение на котором $V_{BE} = V_1 - V_{RL}$. Большая часть V_1 падает на нагрузочном резисторе, поскольку соответствующее увеличение тока обеспечивается сравнительно малым приращением напряжения V_{BE} . При этом входное сопротивление (обозначим его как R_1) оказывается достаточно большим по сравнению с сопротивлением нагрузки $R_1 \approx \beta_0 R_L$. Таким образом, в схеме с общим коллектором усиления по напряжению не происходит (на самом деле, оно даже чуть меньше единицы), а происходит усиление по току в $\beta + 1$ раз. Выходное сопротивление (обозначим его R_2) достаточно мало, $R_2 = U_2/I_2 \approx R_L/\beta_0$. Следовательно, происходит трансформация большого входного импеданса в малый выходной, что позволяет подключать к высокоомным источникам низкоомные нагрузки. Учитывая, что схема с общим коллектором почти без искажений передает входное напряжение на выходные клеммы, ее зачастую называют *эмиттерным повторителем*.

23.2.6. Частотные характеристики. Для усиления высокочастотных сигналов, как правило, используют п–р–п-транзисторы, так как электроны (неосновные носители базы) имеют более высокую подвижность, чем дырки. Активная область и паразитные емкости таких транзисторов должны быть минимизированы. Для этого в настоящее время эмиттер выполняют в виде полоски длиной около 100 нм и обеспечивают толщину базы в пределах 10 нм. Высококонцентрационное р-легирование арсенида галлия (GaAs) для подавления диффузии легирующей примеси выполняют с участием углерода. Дефекты, которые могли бы закоротить эмиттер и коллектор при такой малой ширине базы, должны быть также устранены.

Важный показатель эксплуатационных характеристик транзистора — это частота отсечки f_T , при которой h_{FE} — усиление для схемы с общим эмиттером — становится равным единице. Частота отсечки обычным образом связана с временной задержкой эмиттер–коллектор τ_{EC}

$$f_T = \frac{1}{2\pi\tau_{EC}}. \quad (23.30)$$

Время задержки определяется временем зарядки обедненного слоя эмиттер–база, емкостью и сопротивлением базы, а также временем переноса носителей через обедненный слой база–коллектор. Предпочтительно, когда все эти составляющие времени задержки минимизируются согласованно, оставаясь величинами одного порядка.

Другая важная характеристика высокочастотных транзисторов — это максимальная частота генерации транзистора в схеме с положительной обратной связью без нагрузки. Эта частота обозначается f_{max} , и определяется примерно как:

$$f_{max} \cong \sqrt{\frac{f_T}{8\pi R_B C_{CB}}}, \quad (23.31)$$

где R_B — сопротивление базы, C_{CB} — емкость коллектор–база. f_{max} больше f_T примерно в три раза.

23.2.7. Гетеробиполярные транзисторы. В гетеробиполярном транзисторе (НБТ) диод эмиттер–база выполнен в виде диода на гетероструктуре. Требуемая функциональность достигается, когда эмиттер выполняется из более широкозонного

материала, чем база. Схематичная диаграмма энергетических зон показана на рис. 23.11 (сравните с рис. 20.72, в для диода эмиттер–база).

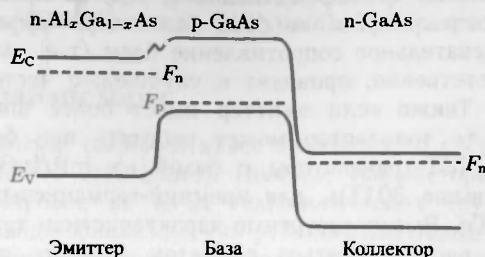


Рис. 23.11. Диаграмма энергетических зон биполярного транзистора с гетеропереходом в эмиттере

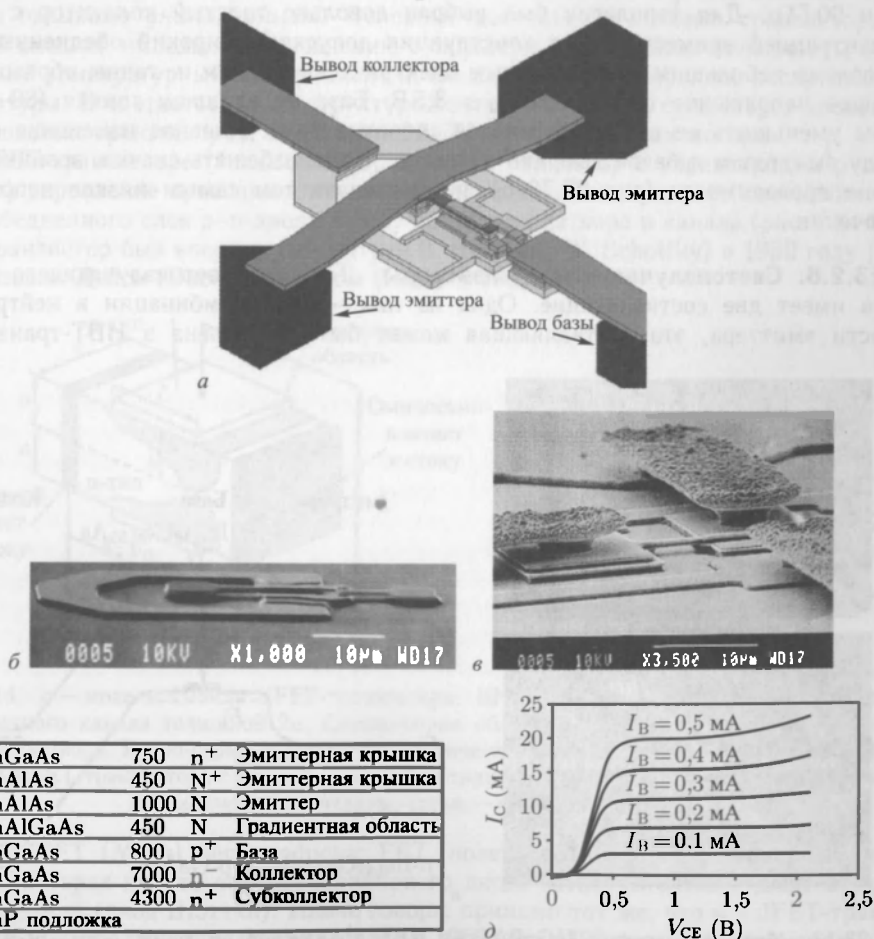


Рис. 23.12. а — топологическая схема высокочастотного биполярного гетеротранзистора (HBT) и SEM-образы транзистора без контактов (б) и с контактами (в), полученные с помощью электронного микроскопа. г — последовательность эпитаксиальных слоев при производстве. д — статические характеристики. (а, б) из [1395], (г, д) из [1394]

Более высокий перепад в валентной зоне, в сравнении с гомоструктурным транзистором, приводит к более высокому барьеру для переноса дырок из базы в эмиттер, что увеличивает его эффективность. Другое преимущество — это возможность более высокого легирования базы без потери эффективности эмиттера. Это уменьшает последовательное сопротивление базы (т.е. уменьшает постоянную времени RC) и, соответственно, приводит к улучшению частотных характеристик и усилению по току. Также если эмиттер имеет более широкую запрещенную энергетическую зону, то транзистор может работать при более высокой температуре. Современные HBT-транзисторы с базой из InP/InGaAs материала имеют частоту отсечки свыше 30 ГГц, для кремний-германиевых (SiGe) гетеротранзисторов — свыше 80 ГГц. Высокочастотные характеристики таких высокочастотных транзисторов должны рассматриваться с учетом эффекта превышения скорости (см. 8.5.3) [1393].

На рис. 23.12 показан $\text{InAlAs}/\text{InGaAs}$ HBT-транзистор [1394] с частотой отсечки 90 ГГц. Для топологии был выбран довольно толстый коллектор с низкой концентрацией примеси. Такая конструкция допускает широкий обедненный слой с довольно небольшим максимальным электрическим полем и, таким образом, дает большое напряжение пробоя $BV_{CE0} > 8,5 \text{ В}$. База не слишком тонкая (80–60 нм), чтобы уменьшить ее последовательное сопротивление. Плавное изменение состава между эмиттером и базой выбрано для того, чтобы избежать скачка, возникающего в зоне проводимости (рис. 20.72, б), и обеспечить тем самым низкое напряжение включения.

23.2.8. Светоизлучающие транзисторы. Ток базы светоизлучающего транзистора имеет две составляющие. Одна из них — ток рекомбинации в нейтральной области эмиттера, эта составляющая может быть подавлена в HBT-транзисторе.

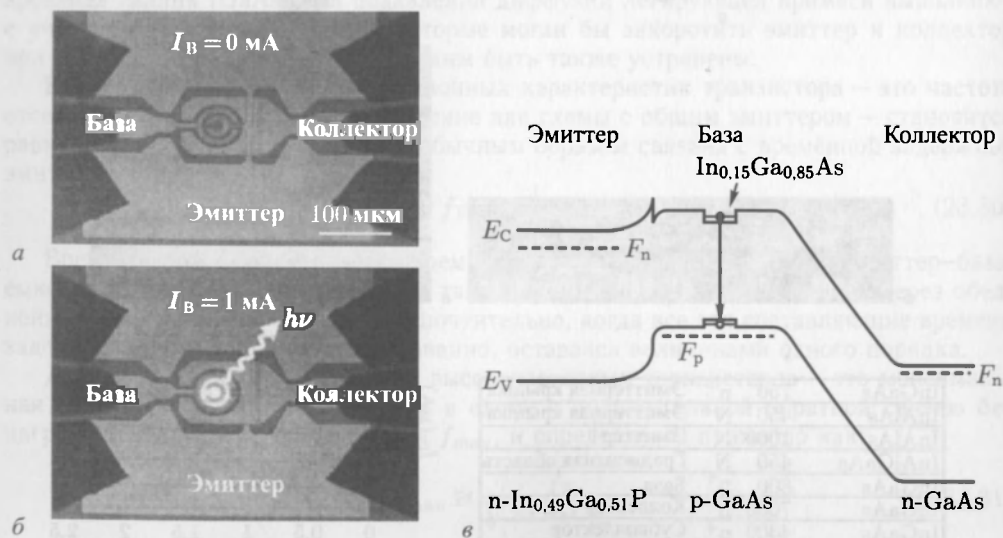


Рис. 23.13. Микрофотографии InGaP/GaAs HBT транзистора с двумя 5-нм $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ квантовыми ямами (QW) и базой шириной 30-нм при нулевом токе базы (а) и при токе базы в 1 мА (б) в схеме включения с общим эмиттером. в — зонная диаграмма транзистора HBT с единичной $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ квантовой ямой в базе. (а) и (б) из [1396], (в) из [1396] с упрощением

Другая — ток рекомбинации в самой базе.¹⁾ Если ввести квантовые ямы в область базы, то рекомбинация дырок и электронов, захваченных квантовой ямой, может происходить с излучением света (рис. 23.13). Спектр излучения будет иметь два пика: из квантовых ям (QW, Quantum Wells) и GaAs-барьера.

23.3. Полевые транзисторы

Наряду с биполярными, широкий класс транзисторов составляют полевые транзисторы (FET, Field-Effect Transistors). Полевые транзисторы были концептуально обоснованы до биполярных, но из-за технологических трудностей по обработке поверхностей полупроводниковых пластин реализованы позже биполярных. Принцип работы полевого транзистора довольно прост: ток течет между истоком и стоком по каналу, проводимость которого управляется напряжением на затворе. Так как проводимость канала определяется основными носителями заряда, полевые транзисторы называют *униполярными*. Основные достоинства полевых транзисторов — высокий входной импеданс по сравнению с биполярными, хорошая линейность, отрицательный температурный коэффициент и, следовательно, однородное распределение температуры. В соответствии со структурой затворного диода существует несколько типов полевых транзисторов: JFET-, MESFET- и MOSFET-транзисторы.

В JFET-транзисторе (Junction FET, полевой транзистор с управляющим p–p-переходом) управление проводимостью канала осуществляется за счет изменения толщины обедненного слоя p–n-диода между областями затвора и канала (рис. 23.14, а). JFET-транзистор был впервые рассмотрен В. Шоттки (W. Schottky) в 1952 году [69], а реализован Дейси (Dacey) и Россом (Ross) в 1953 [70].

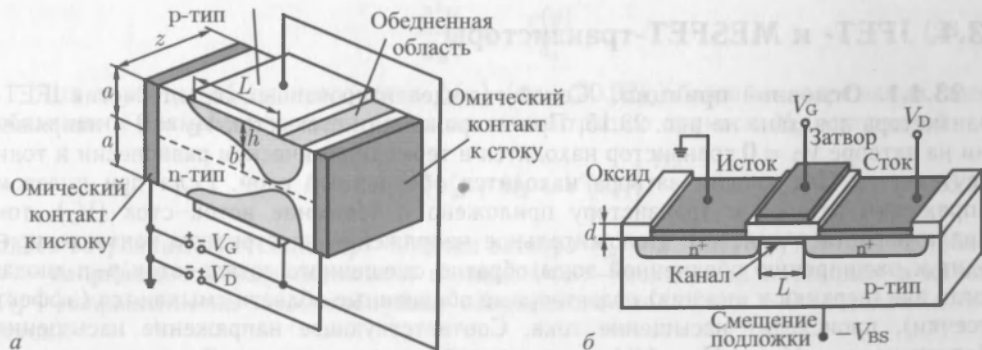


Рис. 23.14. а — модель Шокли JFET-транзистора. Штриховая линия показывает середину симметричного канала толщиной $2a$. Светло-серые области — обедненные слои толщиной h . L — длина затвора. Темно-серые области — металлические контакты [70]. б — схематичный рисунок MOSFET-транзистора с длиной канала L и толщиной окисла d . Темно-серые области — металлические контакты, серые — сток и исток [384]

В MESFET (MEtal Semiconductor FET, полевой транзистор с барьером Шоттки) транзисторах вместо полупроводникового диода затвором служит диод металл-полупроводник (диод Шоттки). Иначе говоря, принцип тот же, что и в JFET-транзисторах. После предложения Мида (Mead) в 1966 году [89] первый (эпитаксиальный)

¹⁾ Также возможен ток рекомбинации в обедненной области эмиттер–база. Однако при нормальных условиях работы этот диод находится в прямом смещении, поэтому обедненная область значительно сужена и сопутствующий ток рекомбинации достаточно мал.

GaAs MESFET-транзистор был реализован Хупером (Hooper) и Лерером (Lehrer) в 1967 году [90].

MESFET-технология предлагает некоторые преимущества: более низкая температура при изготовлении металлического затвора, чем для диффузионного или эпитаксиального р-п-диода, меньшее паразитное сопротивление, хороший тепловой контакт. JFET-транзистор может быть изготовлен с затвором на гетероструктуре для улучшения частотных характеристик.

В технологии MISFET (Metal-Insulator-Semiconductor FET) диод затвора представляет собой структуру металл-изолятор-полупроводник (рис. 23.14, б). Если изолятор — окисел, то его называют MOSFET транзистором (Metal-Oxide-Semiconductor FET, полевой транзистор со структурой металл-оксид-полупроводник, полевой МОП-транзистор). Когда к затвору приложено положительное напряжение (для р-канального транзистора), то под областью изолятор-полупроводник формируется инверсионный слой, который является каналом с п-проводимостью между двумя противоположно смещенными р-п-диодами. Такой канал может проводить достаточно большой ток. Транзистор MOSFET был теоретически рассмотрен еще раньше, в 1925 году Лиленфельдом (Lilienfeld) [34], а реализован только в 1960 Каном (Kahng) и Аталлой (Atalla) [80].

Транзисторы FET обозначаются «п» и «р» символами в зависимости от типа проводимости канала. Для высокочастотных применений обычно используют п-канальные транзисторы из-за более высокой подвижности электронов. В КМОП-технологии (CMOS, Complementary MOS) транзисторы обоих типов (п-FET и р-FET) интегрируются с высокой плотностью, позволяя эффективно реализовывать логические вентили (ключи) с минимальным потреблением энергии.

23.4. JFET- и MESFET-транзисторы

23.4.1. Основной принцип. Семейство идеализированных характеристик JFET-транзистора показано на рис. 23.15. При напряжении исток-сток $V_D = 0$ и напряжении на затворе $V_G = 0$ транзистор находится в термодинамическом равновесии и токи отсутствуют. Под диодом затвора находится обедненный слой. Если при нулевом напряжении затвора к транзистору приложено напряжение исток-сток (V_D), ток канала нарастает линейно. Положительное напряжение на стоковом контакте приводит к расширению обедненной зоны обратно смещенного затвор-сток р-п-диода. Когда две (верхняя и нижняя) подзатворные обедненные области смыкаются (эффект отсечки), происходит насыщение тока. Соответствующее напряжение насыщения обозначено как $V_{D,sat}$. При более высоких обратных напряжениях затвор-сток наступает пробой с сильным увеличением тока стока. Изменение напряжения затвора V_G приводит к изменению тока исток-сток. Меньшее напряжение приводит к уменьшению тока насыщения, а также насыщению при более низком напряжении исток-сток. При определенном напряжении V_p (напряжение отсечки) ток в канале прекращает течь из-за эффекта отсечки канала (смыкания обедненных областей), при $V_D = 0$.

23.4.2. Статические характеристики. Здесь мы рассчитаем форму статических характеристик, качественно рассмотренную в предыдущем разделе. Будем считать канал довольно длинным по сравнению с его поперечным размером ($L \gg a$) и воспользуемся аппроксимацией резкой границы обедненного слоя и аппроксимацией плавного канала, полагая, что глубину обедненного слоя можно считать локальной функцией продольной координаты x . Кроме того, будем считать, что подвижность носителей постоянна и не зависит от поля. В этих предположениях можно упростить

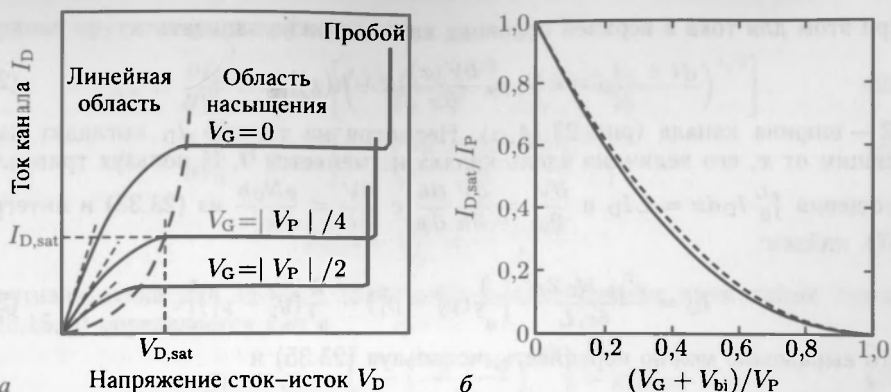


Рис. 23.15. *а* — выходные характеристики JFET-транзистора. Ток I_D канала показан как функция напряжения исток–сток V_D для трех различных (абсолютных) значений напряжения затвора V_G . Значения напряжения и тока насыщения $V_{D,sat}$ и $I_{D,sat}$, указаны только у одной кривой. Пересечения штрихпунктирной линии со сплошными показывает начало области насыщения $V_{D,sat}$ [384]. *б* — передаточная характеристика JFET-транзистора для двух различных распределений примесных атомов в канале, однородного (сплошная линия) и δ -образного (штриховая линия) [1397, 1398]

двумерное уравнение Пуассона для распределения потенциала V , решая его вдоль координаты Y (глубина канала) для всех значений координаты x как параметра (адиабатическое приближение) (рис. 23.14, *а*)

$$\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = -\frac{\rho(y)}{\epsilon_s} \quad (23.32)$$

Для глубины обедненного слоя $h(x)$ (см. (20.92) обратные напряжения здесь обозначены прямыми) запишем, полагая концентрацию примеси N_D однородной

$$h = \left[\frac{2\epsilon_s}{eN_D} (V_{bi} + V_G + V(x)) \right]^{1/2} \quad (23.33)$$

Здесь встроенный потенциал p^+ - n диода затвора $V_{bi} = \beta^{-1} \ln(N_D/n_i)$ (см. (20.83а)). V — напряжение между истоком и стоком, $V(x)$ — локальный потенциал в канале V_G — напряжение на затворе. Глубина обедненного слоя при $x = 0$ (исток) и $x = L$ (сток):

$$y_1 = h(0) = \left[\frac{2\epsilon_s}{eN_D} (V_{bi} + V_G) \right]^{1/2}, \quad (23.34a)$$

$$y_2 = h(L) = \left[\frac{2\epsilon_s}{eN_D} (V_{bi} + V_G + V_D) \right]^{1/2} \quad (23.34b)$$

Максимальное значение величины $h = a$, поэтому напряжение отсечки V_P , определяемое как $V_P = V_{bi} + V_G + V_D$, такое же, как и при котором $h = a$, равно:

$$V_P = \frac{ea^2 N_D}{2\epsilon_s} \quad (23.35)$$

Плотность (дрейфового) тока вдоль x в квази-нейтральной области полупроводника определяется как (см. (8.51а))

$$j_x = -eN_D\mu_n\epsilon_x = eN_D\mu_n \frac{\partial V}{\partial x} \quad (23.36)$$

При этом для тока в верхней половине канала можно записать

$$I_D = eN_D\mu_n \frac{\partial V(x)}{\partial x} [a - h(x)]Z, \quad (23.37)$$

где Z — ширина канала (рис. 23.14, а). Несмотря на то, что I_D выглядит как бы зависящим от x , его величина вдоль канала не меняется¹⁾. Используя тривиальные соотношения $\int_0^L I_D dx = LI_D$ и $\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial x}$ с $\frac{\partial V}{\partial h} = \frac{eN_D h}{\epsilon_s}$ из (23.33) и интегрируя (23.37), найдем:

$$I_D = \frac{e^2 \mu_n N_D Z a^3}{6\epsilon_s L} \left[\frac{3}{a^2} (y_2^2 - y_1^2) - \frac{5}{a^3} (y_2^3 - y_1^3) \right]. \quad (23.38)$$

Это выражение можно переписать, используя (23.35) и

$$I_P = \frac{e^2 \mu_n N_D Z a^3}{6\epsilon_s L}, \quad (23.39)$$

как

$$I_D = I_P \left[\frac{3V_D}{V_P} - 2 \frac{(V_{bi} + V_G + V_D)^{3/2} - (V_{bi} + V_G)^{3/2}}{V_P^{3/2}} \right]. \quad (23.40)$$

Ток насыщения при $y_2 = a$ или $V_P = V_{bi} + V_G + V_D$:

$$I_{D,sat} = I_P \left[1 - 3 \frac{V_{bi} + V_G}{V_P} + 2 \left(\frac{V_{bi} + V_G}{V_P} \right)^{3/2} \right]. \quad (23.41)$$

Зависимость тока насыщения от $(V_G + V_{bi})/V_P$ показана на рис. 23.15, б. Стоит отметить, что для $V_{bi} + V_G = V_P$ ток насыщения равен нулю, так как $V_D = 0$. Напряжение затвора, при котором достигается ток насыщения, может быть определено из графика рис. 23.15, б или численным методом из (23.41). Обозначив коэффициентом $\gamma = I_{D,sat}/I_P$ отношение $I_{D,sat}$ к постоянной I_P (23.39), соответствующее $V_{D,sat}$, определенное из решения кубического уравнения (23.41), можно записать как²⁾

$$V_{G,sat} = V_P \left[\frac{3}{4} - \frac{8^{-1} i(\sqrt{3} - i)(1 + 8\gamma)}{\bar{\gamma}} + 8^{-1} i(\sqrt{3} - i)\bar{\gamma} \right] - V_{bi}, \quad (23.42)$$

$$\bar{\gamma} = [-1 + 8(\gamma - 1)^{3/2} + 20\gamma + 8\gamma^2]^{1/3}.$$

Напряжение исток-сток в точке насыщения уменьшается с уменьшением тока насыщения как $V_{D,sat} = V_P - V_{bi} - V_{G,sat}$ (пунктирная линия в виде параболы на рис. 23.15, б).

Если распределение донорной примеси отличается от равномерного, характеристики транзистора изменяются не очень сильно, как следует из графика рис. 23.15, б, рассчитанного для δ -образного распределения примеси. Вольт-амперные характеристики при этом остаются нелинейными с несколько измененной кривизной. Линейная характеристика достижима только в режиме насыщения дрейфовой скорости (см. раздел 23.4.4).

При более высоких напряжениях исток-сток $V_D > V_P - V_{bi} - V_{G,sat}$ величина тока близка к значению тока насыщения. При существенно большем напряжении исток-сток возникает пробой диода затвор-сток, когда максимальное напряжение у стока $V_G + V_D$ равно напряжению пробоя V_B .

¹⁾ Пройгнорируем рекомбинацию, так как ток является током основных носителей.

²⁾ Несмотря на то, что аргументы в (23.42) — комплексные числа, результат — вещественное число при $0 \leq \gamma \leq 1$.

Прямая крутизна g_m и крутизна стока g_D :

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} = g_{\max} \left[\left(\frac{V_{bi} + V_G}{V_P} \right)^{1/2} - \left(\frac{V_{bi} + V_G + V_D}{V_P} \right)^{1/2} \right], \quad (23.43)$$

$$g_D = \frac{\partial I_D}{\partial V_D} = g_{\max} \left[1 - \left(\frac{V_{bi} + V_G + V_D}{V_P} \right)^{1/2} \right], \quad (23.44)$$

где

$$g_{\max} = \frac{3I_P}{V_P} = \frac{eN_D a \mu Z}{L}. \quad (23.45)$$

Крутизна стока для $V_D \rightarrow 0$ (линейный режим, прямые пунктирные линии на рис. 23.15, а) определяется как

$$g_{D0} = g_{\max} \left[1 - \left(\frac{V_{bi} + V_G}{V_P} \right)^{1/2} \right] = g_{m,\text{sat}}, \quad (23.46)$$

которая равна ¹⁾ прямой крутизне в режиме насыщения $g_{m,\text{sat}} = \partial I_{D,\text{sat}} / \partial V_G$.

23.4.3. Нормально открытые и нормально закрытые полевые транзисторы.

Описанные ранее JFET транзисторы имели п-канал и проводили ток при нулевом напряжении на затворе ($V_G = 0$). Такие п-канальные транзисторы называются «нормально включенными, нормально открытыми» (или обедненными) полевыми транзисторами (ПТ). Если проводимость канала р-типа, такой ПТ называют р-канальным ПТ. Когда у него при $V_G = 0$ отсутствует проводимость канала, он называется «нормально выключенным, нормально закрытым» (или обогащенным).

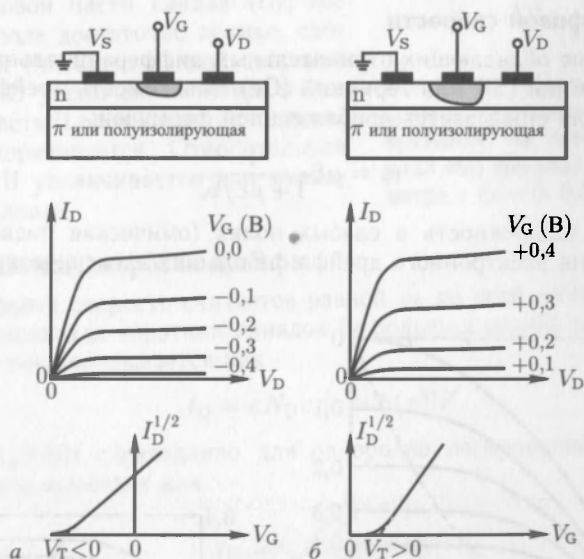


Рис. 23.16. Условная схема (верхняя часть рисунка), зависимость тока стока (I_D) от напряжения на стоке (V_D) при заданном напряжении на затворе (V_G) (центральная часть рисунка), зависимость тока стока в степени $1/2$ ($I_D^{1/2}$) от напряжения на затворе (V_G) (нижняя часть рисунка). Вольт-амперные характеристики для нормально открытого (обедненного) (а) и для нормально закрытого (обогащенного) (б) JFET-транзисторов [384]

¹⁾ Формально здесь $g_{D0} = -g_{m,\text{sat}}$, однако мы приняли обратное напряжение V_G положительным.

В этом случае контактная разность потенциалов должна быть достаточно большой, чтобы вызвать отсечку. При положительном напряжении на затворе (прямое смещенного диода затвор–сток) в цепи затвора протекает значительный ток. Вольт-амперные характеристики полевых транзисторов четырех различных типов показаны на рис. 23.16. Схемные обозначения ПТ четырех различных типов показаны на рис. 23.17.

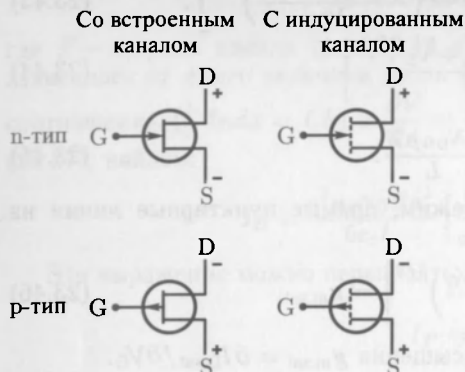


Рис. 23.17. Схемные обозначения различных типов полевых транзисторов

23.4.4. Подвижность, зависящая от поля. До сих пор мы считали длину канала транзистора намного больше его ширины ($L \gg a$). Однако в транзисторах для высокоинтегрированных или высокоскоростных схем это условие, как правило, не выполняется. Соответственно вольт-амперные характеристики таких короткоканальных транзисторов отличаются от длинноканальных, поэтому в этом случае соответствующая теория нуждается в уточнении и должна принять во внимание, помимо прочих эффектов, зависимость подвижности носителей (рис. 8.12) от электрического поля, рассмотренную ранее в разделе 8.5.1.

Насыщение дрейфовой скорости

В материалах, не обладающих отрицательным дифференциальным сопротивлением, таких как кремний (Si) или германий (Ge), зависимость дрейфовой скорости от электрического поля описывается приближенной формулой:

$$v_d = \mu \mathcal{E} \frac{1}{1 + \mu \mathcal{E} / v_s}, \quad (23.47)$$

где μ обозначает подвижность в слабых полях (омическая подвижность), а v_s — скорость насыщения электронного дрейфа, в больших электрических полях при $\mathcal{E} \gg v_s / \mu$.

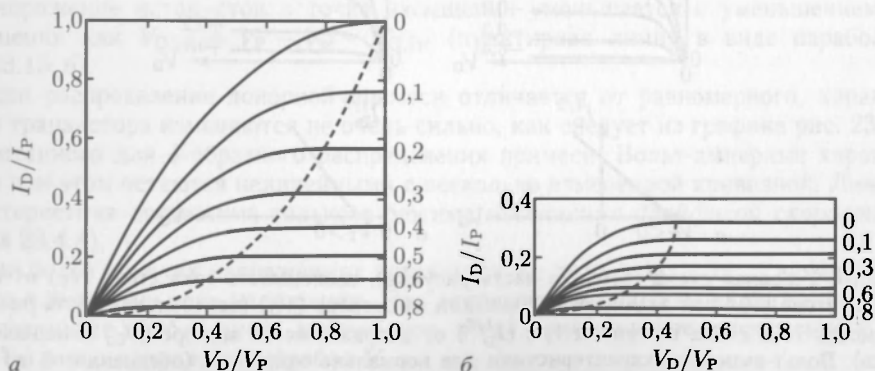


Рис. 23.18. Вольт-амперные характеристики без насыщения дрейфовой скорости ($z = 0$) (а) и при учете насыщения ($z = 3$) (б) для различных значений $(V_G + V_{bi})/V_P = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8$, как показано справа. Пересечения штриховой и сплошной кривых показывают начало насыщения [1399]

Подставив (23.47) в (23.37), получим

$$I_D = e N_D \mu \varepsilon(x) \frac{1}{1 + \mu \varepsilon(x)/v_s} [a - h(x)] Z, \quad (23.48)$$

откуда, после несложных вычислений, найдем (см. (23.40)),

$$I_D = I_P \left(1 + \frac{\mu V_G}{v_s L} \right)^{-1} \left[\frac{3V_D}{V_P} - \frac{(V_{bi} + V_G + V_D)^{3/2} - (V_{bi} + V_G)^{3/2}}{V_P^{3/2}} \right]. \quad (23.49)$$

Здесь коэффициент $1/(1+z)$ с $z = \mu V_G/v_s L$ уменьшает ток канала из-за эффекта насыщения дрейфовой скорости. Влияние параметра z показано на рис. 23.18 в сравнении с $z = 0$, т.е. в отсутствии эффекта насыщения скорости (при $v_s \rightarrow \infty$). Прямая крутизна $g_{m, \text{sat}}$ уменьшается при увеличении z , как показано на рис. 23.19.

Модель двух областей

В этой модели, чтобы учесть зависимость дрейфовой скорости от электрического поля в арсениде галлия (GaAs), канал проводимости делится по длине на 2 области. Во фронтальной области канала (I) поле считается достаточно малым и используется постоянный коэффициент подвижности μ . Во второй пристокковой части канала (II), где электрическое поле достаточно велико, скорость носителей считается равной скорости насыщения v_s . С увеличением напряжения исток–сток область II расширяется по длине, а область I укорачивается. Относительная длина области II увеличивается при уменьшении длины канала.

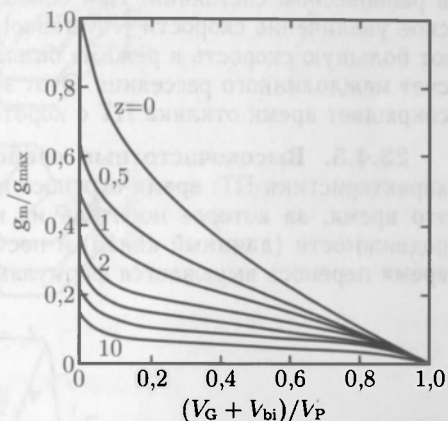


Рис. 23.19. Уменьшение (насыщение) прямой проводимости как функция напряжения на затворе (в соответствии с (23.46)) при различных значениях параметра z ($z = 0, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10$) [1399]

Модель насыщенной скорости дрейфа

Здесь дрейфовая скорость считается равной v_s по всей длине канала. Это хорошая аппроксимация для коротких каналов (и больших полей) в области насыщения тока. При этом ток записывается как

$$I_D = e N_D v_s [a - h(x)] Z. \quad (23.50)$$

Уравнение (23.50) справедливо для однородно легированного канала. В более общем случае ток выглядит как

$$I_D = v_s Z \int_h^a \rho(y) dy, \quad (23.51)$$

а прямая проводимость выглядит как

$$g_m = \frac{v_s Z \varepsilon_s}{h(V_G)}. \quad (23.52)$$

Характеристики транзистора становятся более линейными, если глубина обедненного слоя слабо зависит от напряжения на затворе. Это можно достичь с помощью профилированного легирования, при котором концентрация примесей растет с увели-

чением глубины. Увеличение соответствующих градиентов концентрации повышает линейность вольт-амперных характеристик. В пределе (δ -легирование) зависимость тока насыщения стока ($I_{D,sat}$) от напряжения на затворе (V_G) становится чисто линейной. Несомненно, характеристики полевых транзисторов с плавными и так называемым ретроградным профилем легирования имеют лучшую линейность по сравнению с однородным N_D и широко применяются в аналоговых схемах.

Неравновесная скорость

Ниже значения электрического поля, при котором дрейфовая скорость для арсенида галлия (GaAs) достигает максимума, можно считать, что носители находятся в равновесном состоянии. При более высоких полях наблюдается резкое динамическое увеличение скорости («overshoot» рис. 8.12 и раздел 23.4.4). Носители развивают большую скорость в режиме *баллистического переноса* перед ее релаксацией за счет междолинного рассеяния. Этот эффект (баллистического переноса) значительно сокращает время отклика ПТ с коротким каналом.

23.4.5. Высокочастотные свойства. Два фактора ограничивают частотные характеристики ПТ: время переноса и постоянная времени RC . Время переноса t_r — это время, за которое носители из истока достигают стока. В случае постоянной подвижности (длинный канал) и постоянной дрейфовой скорости (короткий канал), время переноса выражается формулами (23.53а) и (23.53б) соответственно:

$$t_r = \frac{L}{\mu E} \approx \frac{L^2}{\mu V_G}, \quad (23.53a)$$

$$t_r = \frac{L}{v_s}. \quad (23.53b)$$

Для затвора ПТ из GaAs длиной 1 мкм время переноса порядка 10 пс. Это время обычно меньше постоянной времени RC , зависящей от емкости затвор–исток C_{GS} и крутизны передаточной характеристики. Частота отсечки при этом оказывается равной

$$f_T = \frac{g_m}{2\pi C_{GS}}. \quad (23.54)$$

23.5. Полевые МОП-транзисторы

Полевой МОП-транзистор (MOSFET) в принципе четырехполюсный прибор (рис. 23.14, б). Например, в п-канальном транзисторе две области п-типа (исток и сток) находятся в подложке р-типа. Область канала (длиной L) представляет собой диод металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) (Metal–Insulator–Semiconductor, MIS). Четвертый электрод позволяет управлять напряжением смещения подложки, поскольку, как правило, нулевым считается потенциал истока. Наиболее важные параметры структуры МОП-транзистора — концентрация примеси в подложке N_A , толщина диэлектрика d и глубина исток–стоковых областей п-типа r_j . Вокруг структуры МОП-транзистора располагают оксидные слои для его изоляции от соседних элементов схемы.

23.5.1. Принцип работы. В отсутствие напряжения на затворе токи истока и стока отвечают диодным характеристикам р–п-переходов истока и стока. В термодинамическом равновесии (рис. 23.20, а) необходимый поверхностный потенциал для инверсии МДП-диода $\psi_{inv} = 2\psi_B$. Когда к стоку приложено конечное напряжение, равновесие нарушается, и в инверсионном слое возникает ток между истоком и стоком. При этом квазиуровень Ферми электронов (или, в общем случае, неосновных

носителей) понижается, и для инверсии (у стока) требуется более высокое напряжение на затворе. Характер изгиба зон в этом режиме показан на рис. 23.21, *г*.

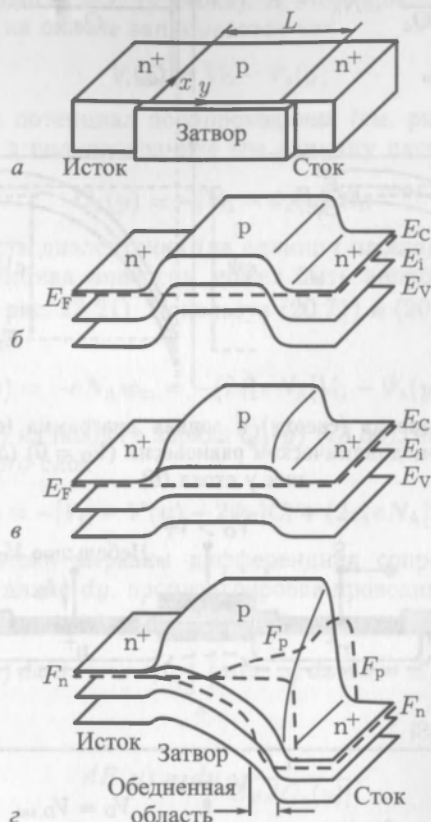


Рис. 23.20. *а* — схематичное изображение MOSFET-транзистора и *б* — его зонные диаграммы в режиме плоских зон (см. раздел 20) с нулевым напряжением на затворе и на стоке ($V_D = 0$). *в* — термодинамическое равновесие с обратным напряжением на затворе (слабая инверсия), $V_D = 0$. *г* — неравновесное состояние с ненулевыми напряжениями на затворе и на стоке (большая часть канала инвертирована, указана область обеднения накала) [1400]

В неравновесном состоянии ширина обедненной области есть функция от напряжения на стоке (V_D). Для того чтобы достигнуть сильной инверсии стока, поверхностный потенциал должен быть, по меньшей мере, $\psi_s^{\text{inv}} = V_D + 2\psi_B$.

Если напряжение на затворе такое, что при сравнительно малом напряжении стока инверсионный канал присутствует на всей его длине от истока к стоку, то в канале будет протекать соответствующий ток (рис. 23.22, *а*). Сначала при увеличении напряжения стока (V_D) ток нарастает линейно, в зависимости от проводимости канала, затем квазиуровень Ферми электронов снижается до тех пор, пока в итоге при $V_D = V_{D,\text{sat}}$ глубина инверсного канала не станет равной нулю (отсечка в точке, обозначенной стрелкой на рис. 23.22, *б*). Ток в этом режиме обозначается как $I_{D,\text{sat}}$. При дальнейшем увеличении V_D точка отсечки передвигается ближе к истоковому контакту, и длина канала (область инверсии) несколько сокращается (рис. 23.22, *в*). При этом напряжение в точке отсечки остается $V_{D,\text{sat}}$, а ток канала медленно увеличивается, оставаясь достаточно близким к току насыщения $I_{D,\text{sat}}$.

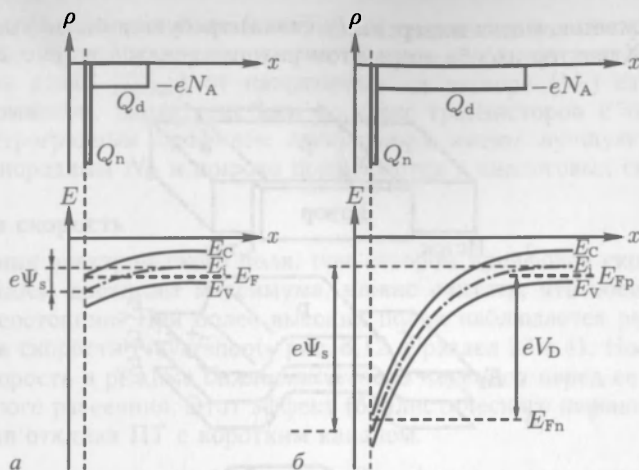


Рис. 23.21. Распределение заряда (сверху) и зонная диаграмма (снизу) в инвертированной р-области МОП ПТ при термодинамическом равновесии ($V_D = 0$) (а) и неравновесном состоянии у стока (б)

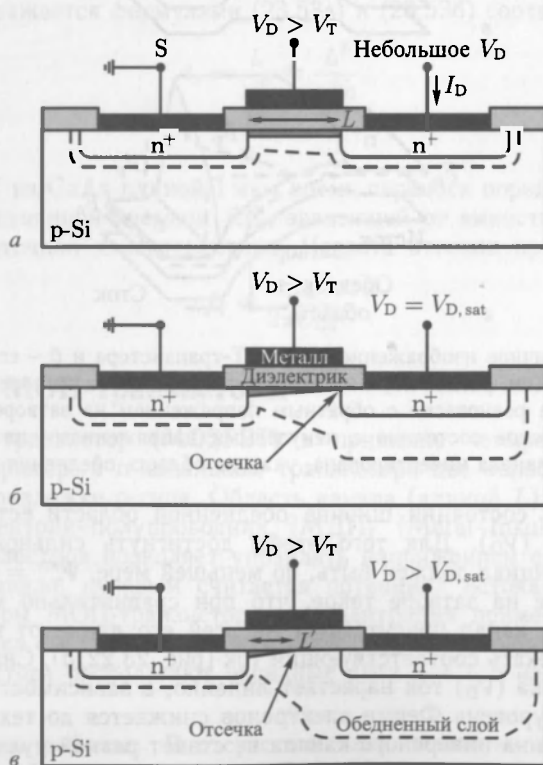


Рис. 23.22. а — МОП ПТ с инвертированным каналом (темно-серый) длиной L и небольшим напряжением исток-сток в линейном режиме, б — в начале насыщения при отсечке, в — в режиме насыщения с уменьшенной длиной канала L . Точка отсечки обозначена на рисунках (б) и (в) стрелками. Штриховые линии показывают границу области обеднения [384]

23.5.2. Вольт-амперные характеристики. Будем предполагать, что потенциал $V(y)$ достаточно плавно меняется вдоль канала от $V = 0$ при $y = 0$ (на границе с истоком) до $V = V_D$ при $y = L$ (у стока). В этом приближении плавного канала падение напряжения V_i на окисле записывается как

$$V_i(y) = V_G - \Psi_s(y), \quad (23.55)$$

где Ψ_s — поверхностный потенциал полупроводника (см. рис. 20.31). При этом полный заряд, наведенный в полупроводнике (на единицу площади), используя (20.72) запишем как

$$Q_s(y) = -[V_G - \Psi_s(y)]C_i, \quad (23.56)$$

где C_i — удельная емкость диэлектрика (на единицу площади) согласно (20.73).

Поверхностный потенциал инверсии может быть аппроксимирован выражением $\Psi_s(y) = 2\Psi_B + V(y)$ (см. рис. 23.21). Используя (20.71) и (20.77), для заряда обедненного слоя получим

$$Q_d(y) = -eN_A w_m = -(2\varepsilon_s e N_A [V_G - \Psi_s(y)])^{1/2}, \quad (23.57)$$

Вычитая заряд $Q_d(y)$ из полного заряда $Q_s(y)$ (23.56), находим подвижный заряд электронов инверсионного слоя

$$Q_n(y) = Q_s(y) - Q_d(y) = -[V_G - V(y) - 2\Psi_B]C_i + (2\varepsilon_s e N_A [2\Psi_B + V(y)])^{1/2}. \quad (23.58)$$

Для расчета тока стока выразим дифференциал сопротивления вдоль канала $dR(y)$ на элементарной длине dy , проинтегрировав проводимость канала по поперечным координатам

$$\int_A \int \sigma(x, z) dx dz = -e\mu_n \int_A \int n(x, z) dx dz = Z\mu_n |Q_n(y)|. \quad (23.59)$$

Отсюда найдем:

$$dR(y) = dy \frac{1}{Z\mu_n |Q_n(y)|}. \quad (23.60)$$

Полагая, что подвижность вдоль канала не изменяется, т. е. не зависит от поля, умножим (21.60) на I_D (ток стока не зависит от y) и получим:

$$dV(y) = I_D dR = \frac{I_D dy}{Z\mu_n |Q_n(y)|}. \quad (23.61)$$

Уравнение (23.61) решаем согласно (23.58) $Q(y) = Q[V(y)]$ методом разделения переменных с граничными условиями $V(y=0) = 0$ до $V(y=L) = V_D$. В результате находим искомое выражение для вольт-амперной характеристики:

$$I_D = \mu_n C_i \frac{Z}{L} \left\{ \left(V_G - 2\Psi_B - \frac{V_D}{2} \right) - \frac{2}{3} \frac{(2e\varepsilon_s N_A)^{1/2}}{C_i} [(V_D + 2\Psi_B)^{3/2} - (2\Psi_B)^{3/2}] \right\}. \quad (23.62)$$

Соответствующее (23.62) семейство характеристик представлено на рис. 23.23, а. При малых напряжениях стока ($V_D \ll (V_G - V_T)$), зависимость тока стока от напряжения V_D близка к линейной:

$$I_D \approx \mu_n C_i \frac{Z}{L} (V_G - V_T) V_D, \quad (23.63)$$

$$V_T = 2\Psi_B + \frac{(4e\varepsilon_s N_A \Psi_B)^{1/2}}{C_i}. \quad (23.64)$$

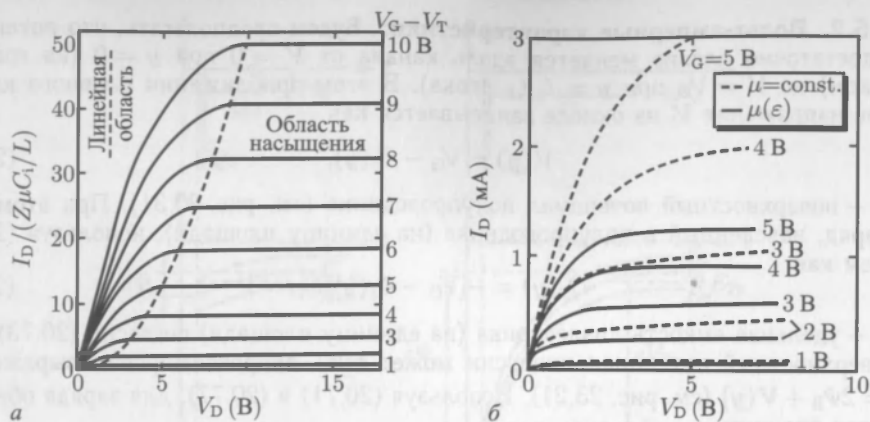


Рис. 23.23. *а* — идеализированные вольт-амперные характеристики МОП ПТ с постоянной подвижностью. Штриховая линия показывает напряжение начала насыщения тока, $I_D = I_{D, \text{sat}}$. Справа указаны напряжения на затворе $V_G - V_T = 1-10$ В [384]. *б* — вольт-амперные характеристики, учитывающие эффект зависимости подвижности от поля (сплошные линии), в сравнении с моделью с постоянной подвижностью (пунктирные линии) для различных напряжений на затворе [1401]

Для крутизны и проводимости транзистора в линейном режиме находим из (23.63)

$$g_m = \mu_n C_i \frac{Z}{L} V_D, \quad (23.65a)$$

$$g_D = \mu_n C_i \frac{Z}{L} (V_G - V_T). \quad (23.65b)$$

При напряжении $V_D = (V_G - V_T)$ начинается режим насыщения, когда ток транзистора

$$I_{D, \text{sat}} \approx \mu_n C_i \frac{mZ}{L} (V_G - V_T)^2 \quad (23.66)$$

перестает зависеть от напряжения стока V_D .

В (23.66) величина m , строго говоря, зависит от концентрации примеси и составляет около 0,5 при умеренных уровнях легирования подложки. При этом пороговые напряжения V_T в формуле (23.6) для линейного режима и режима насыщения определяются одной и той же формулой (23.64). Для более сильного легирования пороговое напряжение становится зависимым от напряжения на затворе. В вышеприведенных выражениях C_i обозначает емкость диэлектрика

$$C_i = \frac{\varepsilon_i}{d_i}. \quad (23.67)$$

В режиме насыщения крутизна растет с напряжением затвора

$$g_{m, \text{sat}} = \mu_n C_i \frac{2mZ}{L} (V_G - V_T). \quad (23.68)$$

В приближении постоянной дрейфовой скорости ток насыщения равен

$$I_{D, \text{sat}} = Z C_i v_s (V_G - V_T), \quad (23.69)$$

а соответственно крутизна:

$$g_{m, \text{sat}} = Z C_i v_s. \quad (23.70)$$

Пороговое напряжение может быть изменено напряжением смещения подложки V_{BS}

$$\Delta V_T = -\frac{a}{\sqrt{\beta}} [(2\psi_B + V_{BS})^{1/2} - (2\psi_B)^{1/2}], \quad (23.71)$$

где $\beta = e/kT$, а коэффициент a зависит от L_D — дебаевской длины (см. (20.666))

$$a = 2 \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_i} \frac{d}{L_D}. \quad (23.72)$$

На рис. 23.24 показаны экспериментальные зависимости тока стока (I_D) от напряжения на затворе (V_G) для МОП-транзистора с Si/SiO₂-затвором и следующими параметрами: $\alpha = 1$, $d_i = 10$ нм и $N_A = 10^{16}$ см⁻³. При напряжениях на затворе,

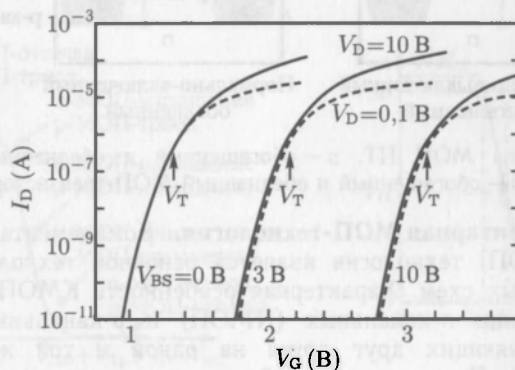


Рис. 23.24. Экспериментальные подпороговые вольт-амперные характеристики полевого МОП-транзистора с длинным каналом (15,5 мкм). Сплошные линии показывают кривые для $V_D = 10$ В, пунктирные линии — для $V_D = 0,1$ В [1402]

меньших ε , V_T ток имеет диффузионную природу, как в п-р-п-транзисторе. Этот режим работы важен для анализа маломощных схем, работающих при малых рабочих напряжениях. Такой режим называется подпороговым, а соответствующий ток определяется формулой

$$I_D = \mu_n \frac{ZaC_1n_i^2}{2L\beta^2 N_A^2} [1 - \exp(-\beta V_D)] \exp(\beta \psi_s) (\beta \psi_s)^{-1/2}. \quad (23.73)$$

Таким образом, ток стока экспоненциально растет с напряжением V_G , как показано на рис. 23.24, поскольку при этом ψ_s примерно пропорционально напряжению $V_G - V_{FB}$:

$$\psi_s = (V_G - V_{FB}) - \frac{a^2}{2\beta} \left\{ \left[1 + \frac{4}{a^2} (\beta V_G - \beta V_{FB} - 1) \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad (23.74)$$

где V_{FB} — напряжение плоских зон МДП-диода. Заметим также, что подпороговый ток не зависит от V_D для $V_D \geq 3kT/e$.

23.5.3. Типы полевых МОП-транзисторов. Полевые МОП-транзисторы (МОП ПТ) могут быть как п-канальными (на подложке р-типа), так и р-канальными (на подложке п-типа). До сих пор мы описывали нормально-закрытый МОП ПТ.

Если в транзисторе имеет место канал проводимости даже без приложенного напряжения на затворе, то такой МОП ПТ называется нормально-открытым. Чтобы закрыть такой транзистор, необходимо приложить к затвору определенное

отрицательное напряжение. Таким образом, как и JFET-транзисторы, полевые МОП-транзисторы подразделены на четыре основных типа, см. рис. 23.25.



Рис. 23.25. Четыре типа МОП-транзисторов. а — обогащенный и обедненный МОП-транзисторы с n-каналом и б — обогащенный и обедненный МОП-транзисторы с p-каналом

23.5.4. Комплементарная МОП-технология. Комплементарная металл-окисел-полупроводник (КМОП) технология является основной технологией производства высокоинтегрированных схем. Характерная особенность КМОП-технологии заключается в формировании n-канальных (NМОП) и p-канальных (РМОП) МОП-транзисторов, дополняющих друг друга на одной и той же полупроводниковой подложке (чипе). При этом каждый из них может выполнять роль управляемой нагрузки другого. Так, например, один из основных элементов логических схем — КМОП-инвертор представляет собой последовательное соединение двух МОП-транзисторов p- и n-типа с объединенными затворами (рис. 23.26, а). Оба транзистора нормально закрыты. Нагрузочная емкость (C_L) представляет собой емкость элементов, подключаемых к выходу инвертора.

Если входное напряжение равно нулю ($V_{in} = 0$), n-канальный транзистор находится в закрытом (выключенном) состоянии. То же нулевое напряжение является отрицательным (открывающим p-канальный МОП-транзистор) по отношению к положительному V_{DD} на истоке p-канального транзистора. Таким образом, напряжение питания V_{DD} передается через открытый p-транзистор на выходной контакт (см. рис. 23.25). Ток, протекая через конденсатор, заряжает его до уровня напряжения $V_{out} = V_{DD}$. Затем ток затухает, так как падение напряжения V_D на p-канальном транзисторе становится равным нулю.

Напротив, когда входное напряжение равно V_{DD} , p-канальный транзистор оказывается открытым, а n-канальный — закрытым. При этом через открытый n-МОП на выход передается нулевой потенциал шины заземления, а все напряжения питания V_{DD} падает на закрытом p-канальном транзисторе.

В обоих установившихся логических состояниях КМОП-инвертор почти не потребляет энергии, поскольку всегда один из двух транзисторов находится в выключенном состоянии¹⁾. Ток протекает только в моменты переключения транзисторов.

Среднее напряжение, при котором $V_{in} = V_{out}$, можно определить по характеристике МОП-транзистора. Полагая, что при этом оба транзистора находятся в режиме насыщения,

¹⁾ Исключая подпороговые токи и другие токи утечек, уменьшение которых требует особого внимания ввиду того, что мощность рассеяния ограничивает некоторые характеристики (скорость и плотность элементов) и время работы от батарейного питания портативных устройств.

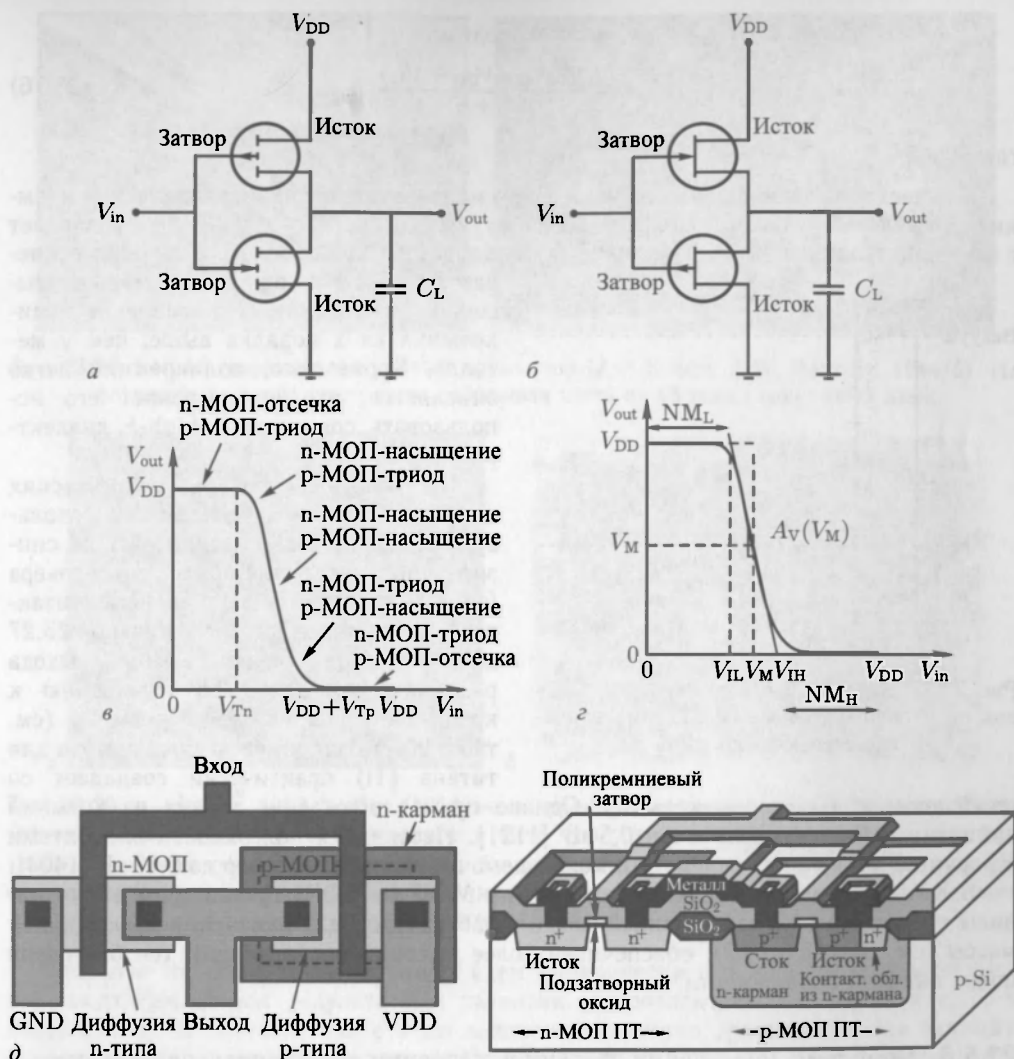


Рис. 23.26. Электрическая схема инвертора на основе п-канального (снизу) и р-канального (сверху) нормально-закрытых МОП-транзисторов (а) и на основе р-канального (снизу) и п-канального (сверху) нормально-включенных объединенных МОП-транзисторов (б). в — характеристика инвертора, показано пороговое напряжение V_T . г — характеристика инвертора с показанным средним напряжением переключения (V_M). Напряжения NM_L и NM_H показывают помехоустойчивость, соответственно, нижнего и верхнего входных уровней, т. е. диапазон входных напряжений, которые не будут приводить к переключению инвертора. д — топология КМОП-инвертора (рисунок слева) и вид поперечного сечения (рисунок справа) [1403]

и токи обоих транзисторов согласно (см. (23.66)):

$$I_{Dn} = \mu_n C_{ox} \frac{Z_n}{2L_n} (\bar{v}_M - V_{Tn})^2, \quad (23.75a)$$

$$I_{Dp} = \mu_p C_{ox} \frac{Z_p}{2L_p} (V_{DD} - \bar{v}_M - V_{Tp})^2. \quad (23.75б)$$

Приравнивая их друг к другу, легко находим:

$$V_M = \frac{V_{Tn} + \gamma(V_{DD} - V_{Tp})}{1 + \gamma}, \quad (23.76)$$

где $\gamma = \frac{Z_p}{Z_n} \frac{L_n}{L_p} \frac{\mu_p}{(-\mu_n)}$.

В качестве материала затвора чаще всего используют поликристаллический кремний (поликремний), см. рис. 20.26, работа выхода которого примерно совпадает с монокристаллическим Si. Поликремний оказывается также более устойчив к температуре. Однако при экстремально высоком легировании сопротивление поликремния на 2 порядка выше, чем у металла. Кроме того, поликремний легко окисляется, что не позволяет его использовать совместно с high- k диэлектриками¹⁾.

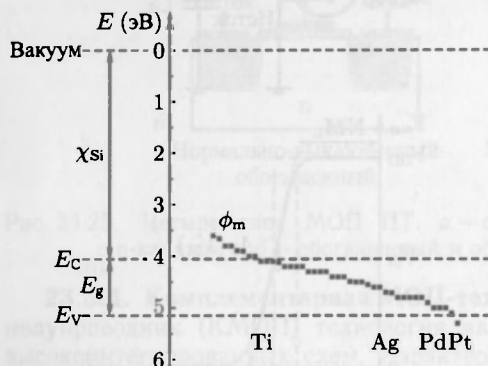


Рис. 23.27. Работа выхода различных металлов по отношению к краям зон энергетического спектра кремния

сродством к электрону кремния. Однако прямое осаждение титана на кремний приводит к барьеру Шоттки в 0,5 эВ [1121]. Пассивация поверхности элементами VI группы, такими как селен (Se), может помочь уменьшить барьер до 0,19 эВ [1404].

В КМОП-схемах последнего поколения р-МОП (п-МОП)-транзисторы имеют каналы проводимости с деформацией сжатия (растяжения) для изменения эффективной массы (см. раздел 6.10.2), обеспечивая более высокий управляющий ток благодаря более высокой подвижности.

23.5.5. Проблемы повышения степени интеграции. Историческое развитие

23.5.5. Проблемы повышения степени интеграции. По сравнению с первыми компьютерами на вакуумных лампах (триодах), например ENIAC (рис. 23.28), современные устройства чрезвычайно миниатюрны и потребляют на много порядков меньшую энергию для выполнения логических операций. Так, например, ENIAC потреблял 174 кВт. Сравнимая вычислительная мощность потребления была достигнута фирмой Intel в 1971 году в микропроцессоре Intel 4004 площадью несколько квадратных сантиметров (рис. 23.29, б), который потреблял всего несколько ватт и содержал 2300 транзисторов. В 2004 г. в микропроцессоре Pentium 4 было интегрировано около 42 миллионов транзисторов (рис. 23.30).

Следует отметить, что исторически развитию высокоинтегрированных схем был дан своеобразный «старт» микросхемами памяти (рис. 23.29, а).

¹⁾ Термин high- k диэлектрик означает диэлектрический материал с высокой диэлектрической постоянной ϵ .



Рис. 23.28. ENIAC, первый электронный компьютер (J. P. Eckert, J. W. Mauchly, 1944/5). На фотографиях видна всего лишь небольшая часть из 18 тысяч вакуумных ламп

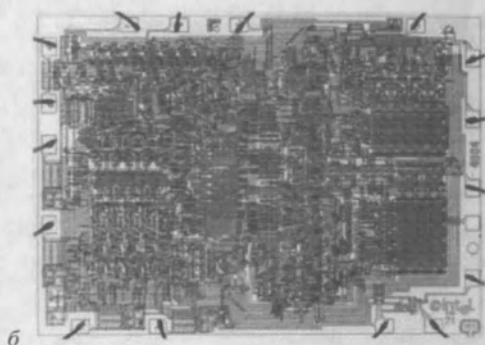
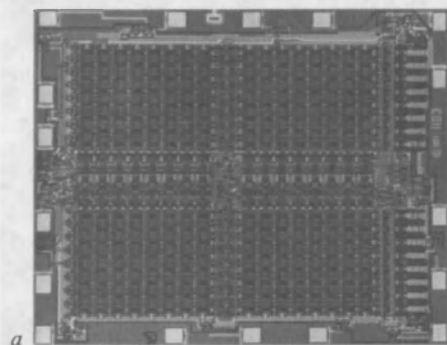


Рис. 23.29. *а* — IntelTM 1103 1 кБит (1024 ячеек памяти) динамическое ОЗУ (dynamic RAM, Random Access Memory), реализованное в виде четырех матриц по 32 строки и столбца (1970 г.), размеры кристалла: $2,9 \times 3,5 \text{ мм}^2$. *б* — микропроцессор IntelTM 4004 (1971 г.), размеры кристалла: $2,8 \times 3,8 \text{ мм}^2$, ширина проводников 10 мкм, 2300 МОП-транзисторов, тактовая частота 108 кГц

Развитие интеграции электронных схем эмпирически описывается «законом Мура», подтверждаемым результатами развития микроэлектроники, начиная с 70-х годов [1405]. В соответствии с этим законом количество транзисторов на единицу площади чипа удваивается каждые 20 месяцев (рис. 23.31, *а*). Одновременно производительность (вычислительная мощность) повышалась с увеличением частоты тактирующих импульсов (рис. 23.31, *б*)¹⁾.

Межсоединения

Второй закон Мура говорит о том, что стоимость производства также удваивается для каждого нового поколения микросхем и в настоящий момент (на 2004 год) находится на уровне миллиардов долларов США. Уменьшить значительную часть стоимости чипа позволяет эффективная разводка (размещение) межсоединений компонентов, которая в 2004 году выполнялась с контактными окнами 65 нм в 8 слоях металлизации над активными элементами (транзисторами и емкостями) (рис. 23.32), а уже в 2008 г. использовалась 11-слойная металлизация с окнами размером 45 нм.

¹⁾ После 2003 года увеличение тактовых частот уже не является критерием качества для современных процессоров со сверхплотной упаковкой элементов.

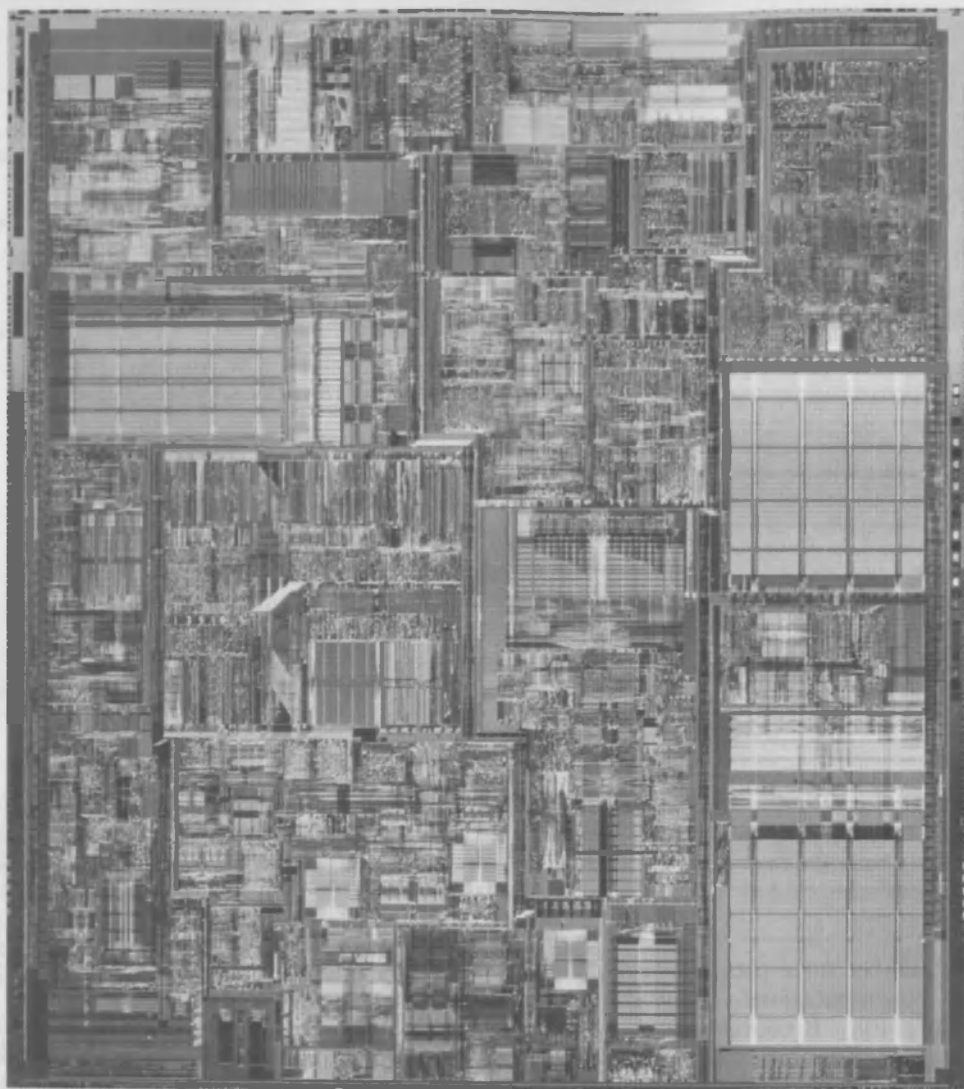


Рис. 23.30. Микропроцессор IntelTM Pentium 4 (2000 г.), ширина проводников: 0,18 мкм, 42 миллиона транзисторов, тактовая частота: 1,5 ГГц

Пример топологии разводки в первых трех слоях металлизации показан на рис. 23.33. Была разработана специфическая технология Си соединительных шин [1406–1408], защищенных барьерными слоями типа TaN или TiN, препятствующими диффузии Си в кремний или другие элементы схем. Три эффекта лимитируют электропроводность шин разводки: их поперечные размеры уменьшились до величины порядка длин свободного пробега электронов ($d_{Cu} \sim 40$ нм) [503, 1409]. Кроме того, в тонких металлических слоях уменьшаются и размеры зерен соответствующих поликристаллов, что также приводит к усилению рассеяния носителей, а возникающие на внешних границах шины высокорезистивные слои уменьшают ее эффективное сечение. На рис. 23.34 показано увеличение эффективного удельного сопротивления

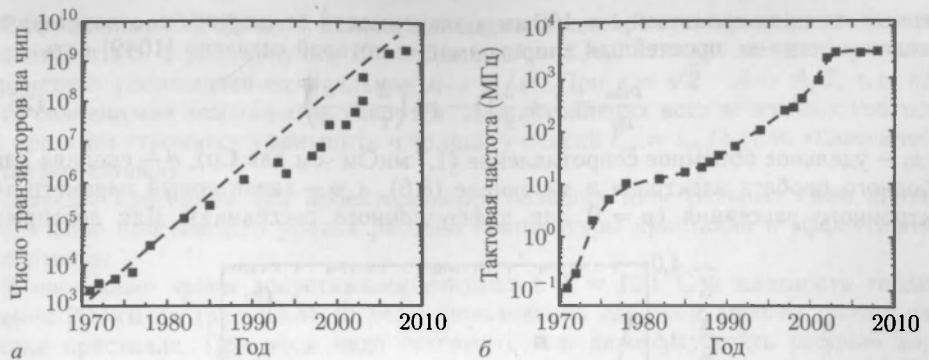


Рис. 23.31. *а* — экспоненциальная зависимость числа транзисторов на чип (закон Мура для процессоров фирмы Intel). Штриховая линия показывает удвоение числа транзисторов каждые 20 месяцев. *б* — историческое увеличение тактовой частоты процессоров. С середины 70-х до середины 80-х частота почти постоянна и составляла 10 МГц. После 2000 г. наблюдается другое плато на частоте около 2 ГГц

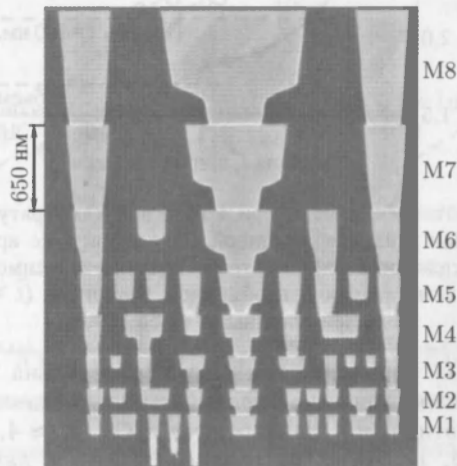


Рис. 23.32. Поперечное сечение чипа логики с восемью слоями Si-металлизации над активными элементами (технология 65 нм, длина затворов 35 нм) с low- k окислом, легированным углеродом ($\epsilon_r = 2,9$) над активными элементами [1411]

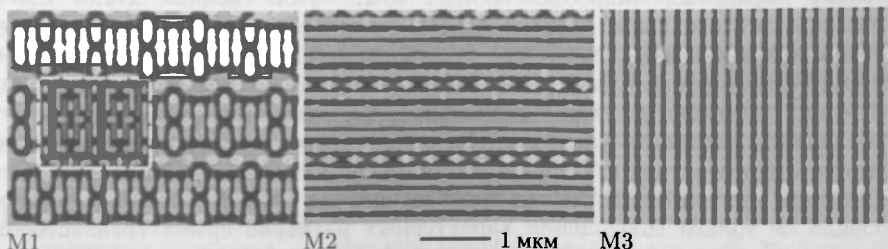


Рис. 23.33. Топология первых трех слоев межслойной металлизации с окнами 45 нм матрицы SRAM (Intel® Xeon®). В слое M1 разводится металлизация затворов, показанных на врезке, ограниченной белой штриховой линией [1412]

в медных пленках толщиной $t = 100$ нм в зависимости от ширины соответствующих проводящих шин w , простейшая аппроксимация которой согласно [1049] есть

$$\frac{\rho_{\text{line}}}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{8} (1 - p) \left(\frac{d}{t} + \frac{d}{w} \right), \quad (23.77)$$

где ρ_0 — удельное объемное сопротивление ($1,7$ мкОм·см для Cu), d — средняя длина свободного пробега электрона в материале (8.6), а p — характерный параметр типа электронного рассеяния ($p = 0$ для диффузионного рассеяния). Для достижения

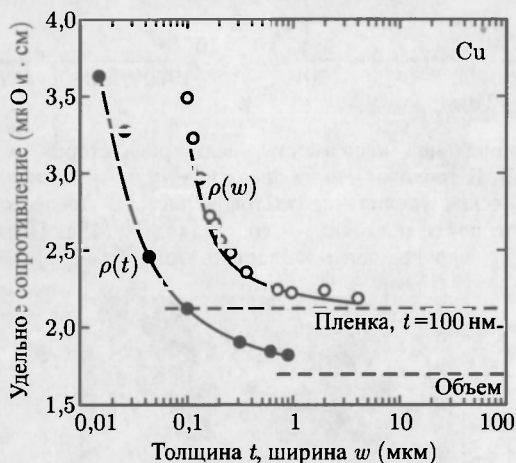


Рис. 23.34. Удельное сопротивление меди при комнатной температуре в пленках различной толщины (черные кружки) и в пленке толщиной 100 нм (светлые кружки) как функция ширины проводящей шины (сплошные линии — теоретическая зависимость (23.77)). Штриховые линии показывают предельные значения в объемном материале ($t \rightarrow \infty$) и для 100 нм шин большой ширины $w \rightarrow \infty$ [1409]

лучших высокочастотных характеристик схемы желательна межслойная изоляция с как можно меньшей диэлектрической проницаемостью (диэлектрики с «малым k »). В этом смысле альтернативными стандартному SiO_2 ($\epsilon_r \sim 4,1$) предлагаются SiOF ($\approx 3,8$), SiOH ($\approx 3,0$), пористые материалы ($\approx 2,5$) и даже воздушные зазоры [1410].

КМОП-масштабирование

Развитие планарных микроэлектронных технологий, главные этапы которого: БИС (большие интегральные схемы), СБИС (сверхбольшие интегральные схемы), УБИС (ультрабольшие ИС), связанное с требованием повышения информационного объема полупроводниковых запоминающих устройств (ЗУ), происходило в основном за счет миниатюризации размеров активных элементов микросхем и соответствующего увеличения плотности упаковки. Несколько позже соответствующая миниатюризация стала применяться и в производстве аналоговых электронных устройств.

Увеличение количества активных транзисторов на единицу площади микросхем потребовало не только сокращения характерных размеров самих транзисторов, но и соответствующего масштабирования сопутствующих физических величин и схемотехнических параметров. Можно сказать, что неизменной при этом для бытовой электроники, работающей при комнатной температуре, осталась только величина соответствующей тепловой энергии kT .

Если ширину Z и длину L канала транзистора одновременно уменьшить (масштабировать) в $s > 1$ раз, получив $Z' = Z/s$ и $L' = L/s$, площадь масштабированного транзистора уменьшится еще сильнее $A = A/s^2$. При $s = \sqrt{2}$ $A = A/2$, т. е. плотность размещения компонентов удвоится. Для сохранения всех аспектных соотношений при этом стремятся уменьшить и толщину окисла $t'_{\text{ок}} = t_{\text{ок}}/s$ (т. н. «классическое масштабирование»).

Главным критерием при проектировании больших интегральных схем является обеспечение приемлемого уровня рабочей температуры кристалла и эффективности теплоотвода.

В настоящее время допустимыми считаются $T \approx 100^\circ\text{C}$ и плотность тепловыделения 200 кВт/м^2 (рис. 23.35, б) без использования слишком дорогих систем охлаждения кристалла. При этом надо сохранить или даже улучшить рабочие характеристики, например, в устройствах, работающих с питанием от батарей. Очень

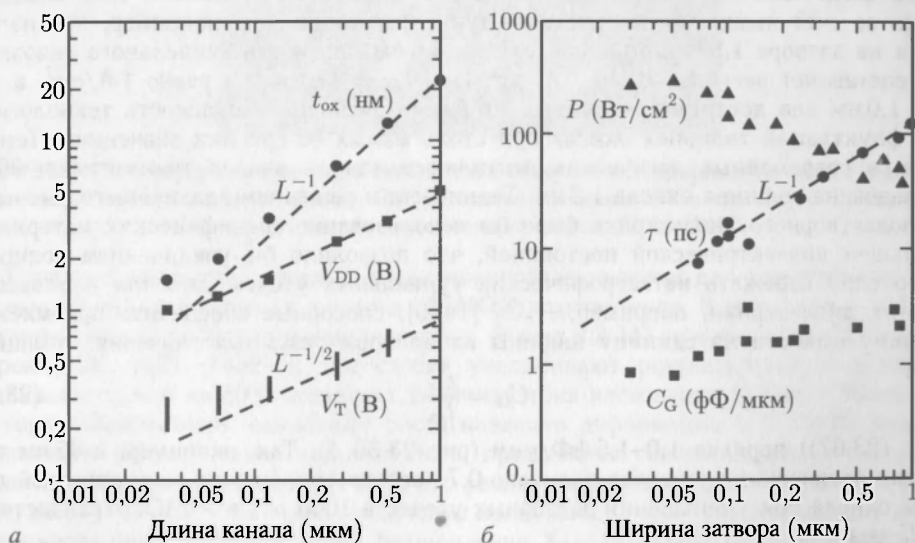


Рис. 23.35. Масштабирование параметров МОП-транзисторов: толщины подзатворного окисла $t_{\text{ок}}$, напряжения источника питания V_{DD} (сток-исток), порогового напряжения V_{T} , полного выделения мощности на единицу площади кристалла P , емкости затвора на единицу его ширины C_{G} , и время срабатывания инвертора τ — время перехода управляющего импульса с одного инвертора на другой такой же инвертор — общеупотребляемая характеристика быстродействия КМОП-транзисторов. Данные в (а) из [1413] в (б) из [1414]

эффективным при этом оказывается снижение рабочего напряжения V_{DD} для обеспечения достаточно малых величин электрических полей и рассеиваемой мощности (рис. 23.35). Выделение мощности в стационарном (ждущем) режиме P_{off} зависит от E_{DD} и подпорогового тока

$$P_{\text{off}} = W_{\text{tot}} V_{\text{DD}} I_{\text{off}}, \quad (23.78)$$

где W_{tot} есть полная ширина выключенных приборов, а I_{off} — средняя плотность тока в закрытых приборах на единицу ширины канала, который экспоненциально возрастает при уменьшении порогового напряжения V_{T}

$$I_{\text{off}} = I_0 \exp\left(-\frac{eV_{\text{T}}}{nkT}\right) \quad (23.79)$$

с коэффициентом неидеальности $n \approx 1,2$ и $I_0 \approx 1-10$ мкА/мкм [1413]. Заметим, что для надежной работы МОП-транзисторов требуется выполнение соотношения $V_T/V_{DD} < 0,3$.

Потребление мощности в активном режиме зависит от скорости тактовых импульсов (частоты f), которая возрастает с повышением степени интеграции из-за уменьшения длины канала транзисторов

$$P_{ac} = C_{sw} V_{DD}^2 f, \quad (23.80)$$

где C_{sw} — полная емкость электрических узлов, перезаряжающихся в тактовом цикле.

Исторически толщина окисла уменьшалась медленнее, чем длина канала транзисторов [1413] (рис. 23.35, *a*), уменьшение которой приводит к росту локальных электрических полей. Дело в том, что возможность уменьшения толщины затворного окисла физически ограничена экспоненциальным ростом плотности тока сквозной утечки за счет квантовомеханического туннелирования. Ток, например, при напряжении на затворе 1,5 В и толщине окисла 3,6 нм плотность туннельного сквозного тока составляет всего лишь 10^{-8} А/см². При $t_{ox} = 2,0$ нм она равно 1 А/см², а при $t_{ox} = 1,0$ нм она достигает величины 10^4 А/см². Очевидна и опасность технологических флуктуаций толщины окисла при столь малых ее средних значениях. Тем не менее, в современных логических вентилях с длиной канала транзисторов 90 нм используется толщина окисла 1,2 нм. Техническим решением дальнейшего уменьшения подзатворного диэлектрика было бы использование специфических материалов с большей диэлектрической постоянной, что позволило бы увеличением толщины такого слоя избежать катастрофических туннельных утечек. Это так называемые «high- k » диэлектрики, например, HfO_2 [1416], способные обеспечить приемлемую величину емкости на единицу ширины канала при разумных значениях толщины слоев

$$C_G = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} L \quad (23.81)$$

(ср. с (23.67)) порядка 1,0–1,5 фФ/мкм (рис. 23.35, *b*). Так, например, в 45 нм технологии логических элементов получено 0,7 кратное уменьшение электрической толщины окисла при уменьшении затворных утечек в 1000 раз в Р-МОП-транзисторах и в 25 раз в N-МОП [1417].

Материалы

Основным материалом электронной промышленности для производства транзисторных схем является кремний. При этом, однако, следует отметить и ряд других материалов, критически важных в технологии интегральных схем высокой степени интеграции. Традиционно здесь использовались: диоксид кремния в качестве подзатворного диэлектрика, нитрид кремния для изолирующих слоев и поликремний как материал затворов. Для шин разводки применялся алюминий и так называемые силициды для контактных площадок к кремнию.

Существенным продвижением в части металлической разводки следует признать переход с алюминиевой металлизации на металлизацию медную (IBM, 1997 г.). Ранее не удавалось воспользоваться преимуществами Си-металлизации из-за довольно высокой диффузии Си в кремний, где медь, как известно, дает несколько глубоких уровней (см. рис. 7.6). Ключевым слагаемым успеха оказалась технология создания барьерных слоев на основе аморфных соединений TaN и TiN, блокирующих диффузию меди в кремний и окисел. Первым серийным промышленным изделием, изготовленным с применением Си-металлизации, стал процессор «Power PC 750» (400 МГц) в 1998 г. С 2000 г. начали промышленно применяться Hf-содержащие

подзатворные диэлектрики «high- k » (с высоким ϵ_r) (рис. 23.36). HfO_2 характеризуется огромной диэлектрической проницаемостью (25–30 единиц). Вероятно, в так называемой технологии HfSiON [1418] с $k \sim 12$ и электрической (приведенной к $\epsilon \approx 4 \text{ SiO}_2$) толщиной окисла $t_{\text{ox}}\epsilon_{\text{SiO}_2}/\epsilon_{\text{ox}} = 1,0 \text{ нм}$.

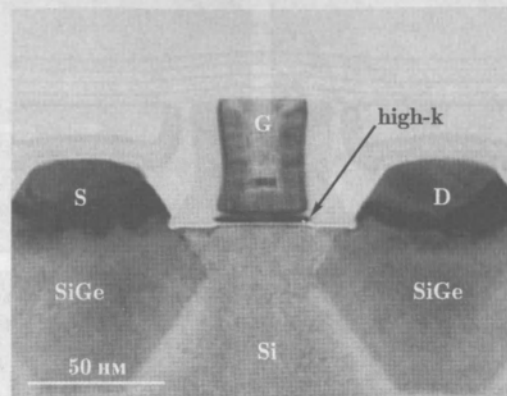


Рис. 23.36. ТЕМ-образ сечения 45 нм РМОП-транзистора с Hf, содержащим high- k подзатворный окисел (темный) поверх тонкого SiO_2 (светлый). Влияние SiGe стрессоров в «карманах» поясняют данные, приведенные на рис. 23.35 [1419]

Германий вновь стал важным в современной технологии для создания так называемых SiGe-слоев в стоках и истоках Р-МОП-транзисторов. Возникающие при этом механические напряжения расщепляют (см. раздел 8.3.11) спектры тяжелых и легких дырок [526, 1421, 1422] и тем самым увеличивают результирующую дырочную подвижность, что на 30 % повышает величину тока насыщения [1420] в 90 нм транзисторах. Аналогично, одноосные растягивающие деформации в N-МОП вводятся с помощью SiN покрытия или, что было предложено совсем недавно, контактами с растягивающими канавками [1417], что увеличивает ток насыщения на 10 % [1420] (рис. 23.37). Соответствующее увеличение подвижности при этом происходит за счет индуцированного напряжением расщепления X-долины и уменьшения эффективной массы электрона [1423]. Дальнейшие улучшения, обеспечивающие рост токов насыщения на 18 % в N-МОП и 50 % в Р-МОП по сравнению с $I_{\text{D,sat}}$ в ненапряженном Si, были получены в транзисторах с длиной канала 65 нм [1411].

Конец эры миниатюризации неоднократно предсказывался теоретически для различных критических размеров. В настоящее время только фундаментальные ограничения, такие как размер атома, считаются предельными ограничениями прогресса в проектировании микросхем.¹⁾

Такие ограничения (а также эффекты в наноструктурах при размерах порядка нескольких нанометров) будут достигнуты после 2010 года, предположительно к 2020 году. Возможно и раньше, если по крайней мере несколько компаний будут следовать графику дальнейшей миниатюризации, как спланировано Ассоциацией Полупроводниковой Промышленности (Semiconductor Industry Association, SIA)²⁾.

¹⁾ Только коммерческая выгода скорее, чем физические ограничения, управляет процессом миниатюризации. Недостаточная экономическая прибыльность или низкий выход годных следующих поколений чипов, вероятно, могут ограничить или снизить темп интеграции высокого уровня.

²⁾ <http://www.semichips.org>

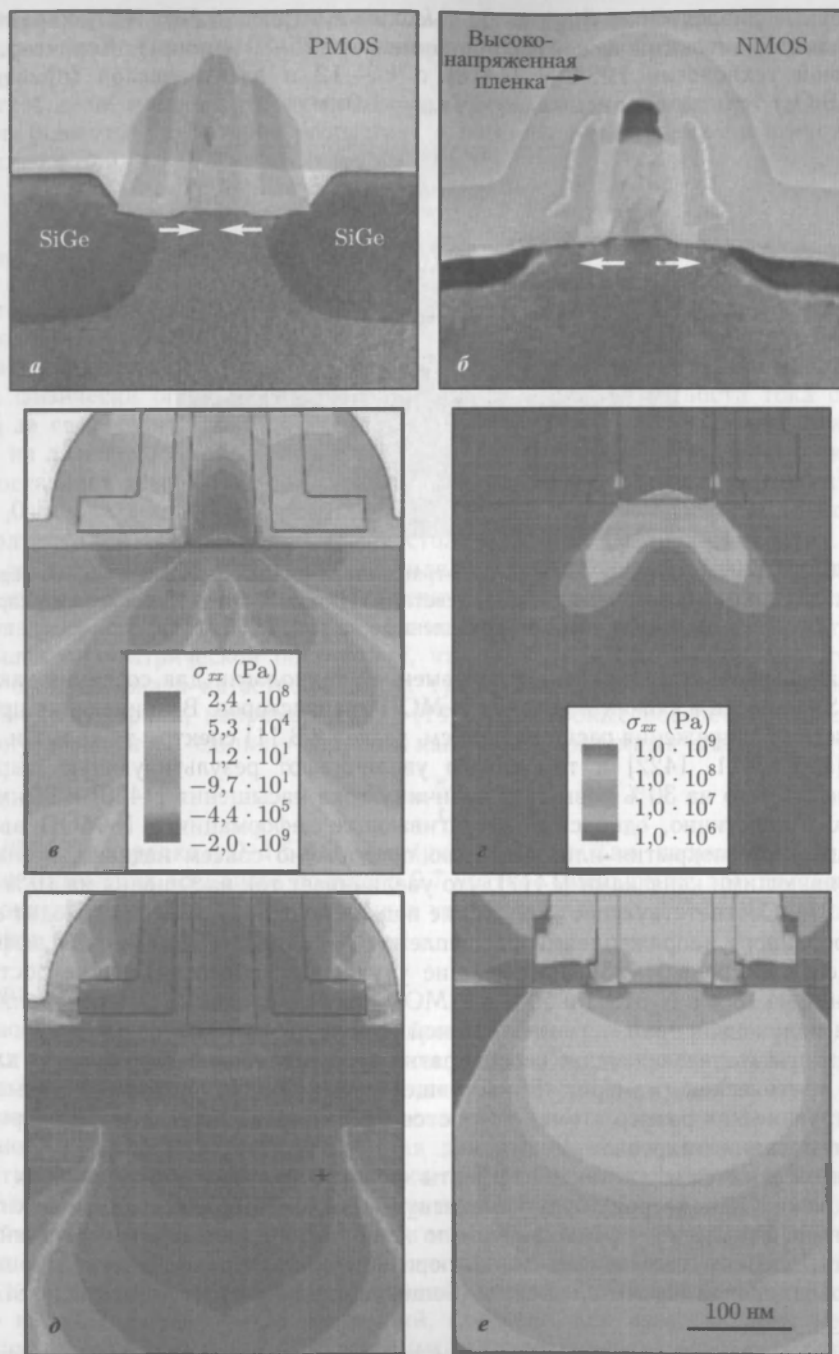


Рис. 23.37. ТЕМ-образы сечения напряженных РМОП (*a*) и НМОП-транзисторов (*b*). С упрощением из [1424]. *в–е* — моделирование распределения деформаций в РМОП без (*в*) и с (*г*) карманами $\text{Si}_{0,83}\text{Ge}_{0,17}$ и НМОП без (*д*) и с (*е*) растягивающим покрытием [1425]

23.5.6. Туннельный полевой транзистор. Важным схемотехническим параметром транзисторов является величина сквозного тока утечки на затвор. Эта величина быстро растет с уменьшением размера прибора при сохранении его традиционной конструкции. Недавно был предложен новый тип полевого транзистора — туннельный полевой транзистор (TFET) [1426]. Он представляет собой поверхностный p – i – p -диод с МОП затвором над i -областью (каналом). От традиционной конструкции его отличает тип легирования стока (рис. 23.38). В этом «конструктиве» ток

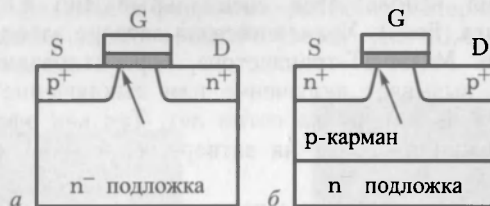


Рис. 23.38. Условная схема туннельных полевых транзисторов (TFET) n -типа (а) и p -типа (б). Стоки D обратны смещены (положительно для NFET и отрицательно для PTFT). Серые области — подзатворный окисел, стрелками указана локализация туннельного процесса (поверхностный туннельный переход) при достаточном напряжении на затворе (NTFET — положительно, PTFT — отрицательно)

утечки минимизируется обратным смещением p – i – p -структуры. В тестовых образцах реализованы токи утечки на единицу ширины затвора меньше, чем 10^{-14} А/мкм [1427, 1428]. Ток канала в таком транзисторе возникает за счет прямого межзонного туннелирования из истока в область канала (как в диоде Есаки (см. раздел 20.5.9)) и контролируется напряжением на затворе [1429]. В этой конструкции замена кремния на германий обещает существенное увеличение рабочих параметров [1430].

23.5.7. Энергонезависимая память. Устройство памяти с плавающим затвором

23.5.7. Энергонезависимая память. Когда диэлектрик под затвором MOSFET транзистора модифицирован таким образом, что может хранить изменяемый внешним воздействием (напряжением, светом) заряд, то на такой структуре можно реализовать энергонезависимую электронную память. В конструкции с плавающим затвором

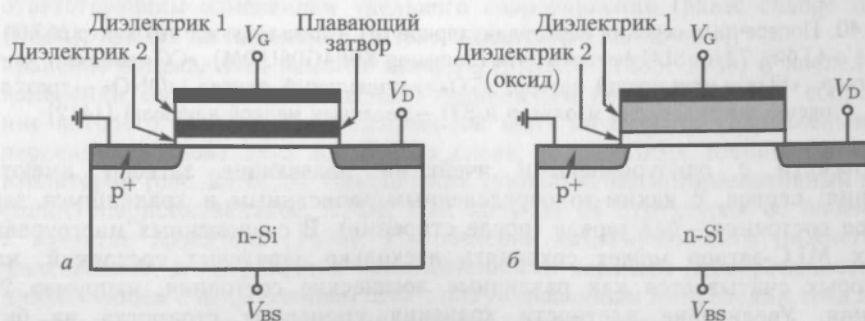


Рис. 23.39. MOSFET-транзистор с плавающим затвором (а) и MIOS-структурой (б)

(рис. 23.39, а) используется структура диэлектрик–металл–диэлектрик, в которой заряд хранится в промежуточном слое металла и не может рассасываться через диэлектрические барьеры. В роли «металла» часто используется поликремний. В струк-

туре MIOS (рис. 23.39, б) заряжается граница раздела диэлектрик–окисел. Заряд может быть снят с помощью ультрафиолетового (УФ) излучения (СППЗУ — Стираемое Программируемое ПЗУ; EPROM — Erasable Programmable Read-Only Memory) или достаточным напряжением, при котором носители заряда могут туннелировать через окисел (туннелирование Фаулера–Нордгейма, Fowler–Nordheim tunneling) (ЭСППЗУ — Электрически Стираемое Программируемое ПЗУ; EEPROM, E²PROM — Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory).

В настоящее время используется специальный тип EEPROM, называемый *флеш-памятью* (от англ. flash). Хранящийся на затворе заряд вызывает изменение порогового напряжения MOSFET-транзистора, спроектированного таким образом, что заряд на затворе вызывает включение или выключение транзистора. Время хранения заряда может быть порядка сотни лет. Так как эффект туннелирования уменьшает время удержания заряда на затворе, окисел должен быть достаточно толстым.

На рис. 23.40 показаны поперечные сечения характерного фрагмента 4 Гбит, 73 нм SLC (одноуровневая ячейка) флеш-памяти. Нижний слой диэлектрики (туннельный окисел над каналом) — SiO₂ толщиной 7,2 нм, верхний диэлектрик (изолятор 1 на рис. 23.39, а) — композиция оксид–нитрид–оксид (ONO) толщиной 18 нм. Ячейки плавающего затвора площадью 90 × 90 нм² и высотой 86 нм состоят из двух слоев поликремния.

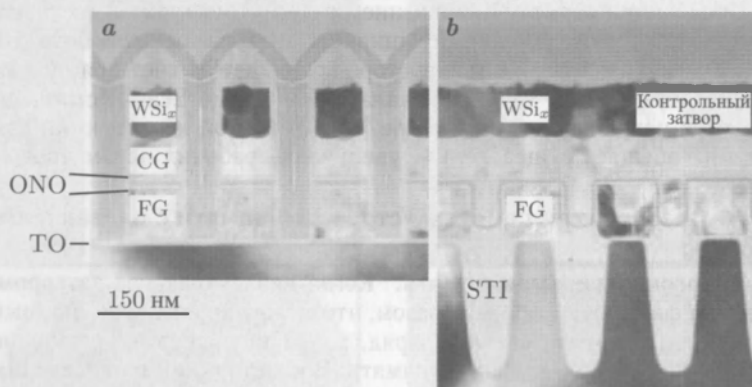


Рис. 23.40. Поперечные сечения перпендикулярное (а) и параллельное (б) контрольной шины затворов в 4 Гбит, 73 нм SLC флеш-памяти (Samsung K9F4G08UOM). «CG» означает контрольный затвор, «FG» — плавающий затвор, «ТО» — туннельный окисел, «ONO» — трехслойный оксид–нитрид–оксид изолятор и STI — изоляция мелкой канавкой [1412]

В памяти с одноуровневыми ячейками плавающие затворы имеют два состояния: первое, с каким-то определенным записанным и хранящимся зарядом и второе состояние — без заряда (после стирания). В современных многоуровневых ячейках MLC-затвор может сохранять несколько зарядовых состояний, каждое из которых считывается как различные логические состояния, например $2^2 = 4$ состояния. Увеличение плотности хранения уменьшает стоимость на бит, но увеличивает стоимость ЗУ. Одноуровневые ячейки имеют довольно большой срок службы (количество циклов запись–стирание) и малое энергопотребление. В целом одноуровневая флеш-память рассматривается как перспективный класс микроэлектронных изделий, а последующий переход на многоуровневые ячейки экономически оправданным.

Типичный срок службы составляет, по крайней мере, 10^6 циклов стирание–запись. Предельное ограничение на сегодняшний день — это использование заряда одного электрона в одноэлектронном транзисторе (single-electron transistor, SET).

Перспективные устройства памяти

Кроме рассмотренной концепции запоминающих устройств на основе хранения свободного заряда, в качестве перспективных можно указать следующее:

- статическая поляризация в ферроэлектрических материалах (кристаллических либо поликристаллических) (FeRAM [1431], рис. 23.41, а), переключающихся электрическим полем;

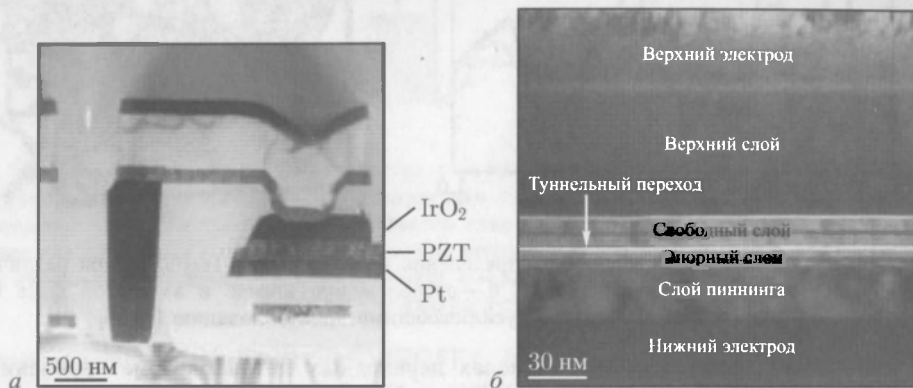


Рис. 23.41. а — ТЕМ-образ поперечного сечения ячейки Ramtren 4 Mb FeRAM. Информация хранится как электрическая поляризация поликристаллических $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) островков, контактирующих снизу и сверху с окислами платины и иридия соответственно [1412]. б — ТЕМ-сечение магнито-туннельного перехода из Freescale 4,2 Mb MRAM, локализованной между М4 и М5 слоями металлизации. Намагниченность свободного слоя может переключаться, а в фиксирующих слоях остается постоянной [1412]

- фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ между аморфным и поликристаллическим состоянием халькогенидных слоев (GeSb [1432] или $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GST [1433, 1434], рис. 23.42) при локальном нагреве, что схоже с перезаписываемым DVD и соответствующим изменением удельного сопротивления (phase change memory (PCM), память на изменении фазового состояния материала);
- хранение направления намагниченности (MRAM [1435, 1436] и последующем изменении сопротивления магнито-туннельного перехода (MTJ), сопротивление которого зависит от относительной намагниченности (параллельной или перпендикулярной) двух магнитных слоев, разделенных тонким туннельным изолятором (рис. 23.41, б). Наибольший туннельно-магнеторезистивный эффект (tunnel-magnetoresistance, TMR) был получен на структурах со слоем MgO в качестве изолятора [1436]. Направление намагниченности нижнего слоя фиксировано, а направление намагниченности верхнего перебрасывалось магнитным полем с направлением $\pm 45^\circ$, индуцированным импульсами тока в одной из перпендикулярно перекрещивающихся токовых шин;
- изменение сопротивления твердых электролитов (программируемая память металлизации ячейки (programmable metallization cell memory, PMC). Уменьшение сопротивления при этом достигается извлечением ионов из сравнительно высокорезистивных электролитов (например в системе Cu , Ag-Ge-Se , S , O [1437, 1438]), формирующих проводящие мостики между электродами.

Сопротивление восстанавливается к исходным высоким значениям приложением большого обратного напряжения, приводящего к разрыву проводящих путей;

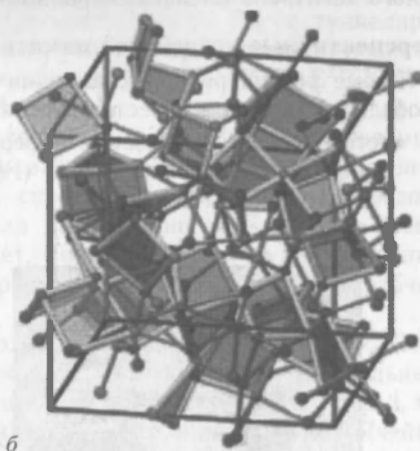
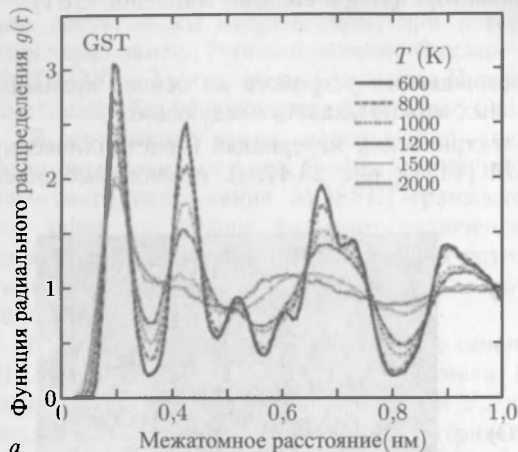


Рис. 23.42. *а* — функция радиального распределения ионов в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) при различных температурах (ср. с рис. 3.14, *б*) [1433]. *б* — расположение атомов в аморфной фазе GST с квадратными элементами, усиливающими кристаллизацию [1434]

- изменение сопротивления в оксидах переходных металлов типа перовскитов, например, $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ [1440, 1441] или $\text{NiO}:\text{Ti}$ (RRAM). Электрические импульсы противоположных направлений обратимо переключают сопротивление между состояниями с высоким и низким сопротивлениями. Дрейф вакансий кислорода модулирует валентность ионов переходных металлов (например $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$), а следовательно, и проводящие состояния [1442];
- изменение молекулярной конфигурации (например, окислительно-восстановительная реакция) между пересекающимися проводящими шинами (молекулярная электроника) [1443–1445].

23.5.8. Полевые транзисторы на гетеропереходах. Полевых транзисторов на основе гетеропереходов (Heterojunctions FET, HJFET) было разработано несколько типов.

HIGFET-транзисторы

В HIGFET транзисторах в качестве проводящего канала используется двумерный электронный газ (Two-Dimensional Electron Gas, 2DEG) в нелигированной области гетероперехода. Такие транзисторы называются полевыми транзисторами с изолированным затвором на основе гетероперехода (Heterojunction Insulating Gate FET, HIGFET). С помощью прямого (обратного) напряжения затвора создается электронный (дырочный) газ (режим обогащения канала), как показано на рис. 23.43. На таких транзисторах можно реализовать комплементарную логику. При этом необходимо учитывать более низкую подвижность носителей в р-канале.

HEMT-транзисторы

Если верхний слой гетероструктуры, состоящий из широкозонного полупроводника, легировать примесью п-типа, получится ПТ с модуляционным легированием (modulation-doped FET, MODFET) (см. раздел 11.3.4). Он также называется транзистором с высокой подвижностью электронов (ВПЭ-транзистор) — HEMT (high

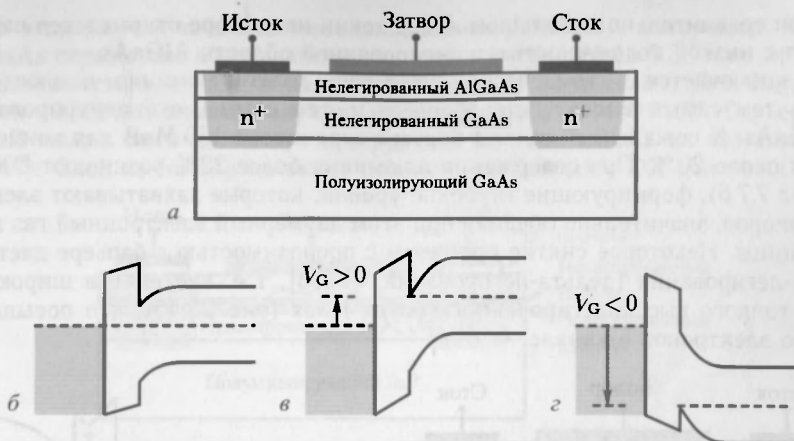


Рис. 23.43. *a* — схема HIGFET-транзистора с металлическим затвором и беспримесной гетероструктуре AlGaAs/GaAs на полуизолирующем GaAs. Области стока и истока легированы примесью p-типа для того, чтобы транзистор стал p-канальным HIGFET-транзистором. *б* — зонная диаграмма при нулевом напряжении на затворе. *в* — зонная диаграмма для положительного напряжения на затворе и канала p-типа, *г* — для отрицательного напряжения на затворе и канала p-типа

electron mobility transistor) или TEGFET (two-dimensional electron gas FET) — ПТ с двумерным электронным газом в качестве канала проводимости (рис. 23.44). Дополнительный тонкий беспримесный слой AlGaAs между легированным слоем AlGaAs и беспримесным слоем GaAs уменьшает рассеяние носителей на примесях.

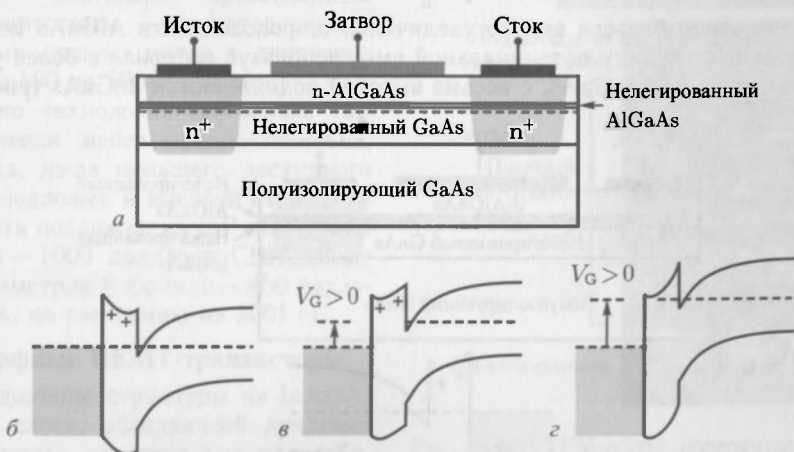


Рис. 23.44. *a* — схематическое изображение HEMT-структуры с n-AlGaAs/GaAs гетерограницей на полуизолирующем GaAs. Контакты стока и истока легированы p-примесью, так что структура представляет собой p-канальный (нормально-открытый) HEMT-транзистор. Горизонтальная штриховая линия схематично показывает положение двумерного электронного газа на GaAs стороне гетерограницы. *б* — зонная диаграмма при нулевом напряжении на затворе. *в* — зонная диаграмма при положительном напряжении на затворе, и повышенной концентрации носителей в канале. *г* — зонная диаграмма при еще большем положительном напряжении на затворе, начало проводимости паразитного канала в слое AlGaAs

Однако при сравнительно небольшом напряжении на затворе открывается параллельный канал с низкой подвижностью в легированной области AlGaAs.

Идея заключается в том, чтобы, увеличив долю алюминия в слое AlGaAs, увеличить тем самым высоту гетеробарьера и, тем самым, сконцентрировать электроны в GaAs. К сожалению, высота барьера ограничена 160 МэВ для концентрации алюминия около 20%. При содержании алюминия более 22% возникают DX-центры (см. раздел 7.7.6), формирующие глубокие уровни, которые захватывают электроны с мелких доноров, значительно обедняя при этом двумерный электронный газ в GaAs у гетерограницы. Некоторое снятие проблемы с проводимостью в барьере дает использование δ -легирования (дельта-легирования) [1446], т. е. введение в широкозонный материал тонкого высоколегированного (моно-)слоя (рис. 23.45), что повышает концентрацию электронов в канале.

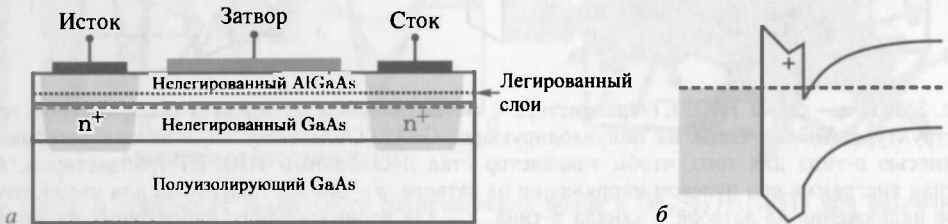


Рис. 23.45. Схема δ -легированной HEMT AlGaAs/GaAs структуры на полуизолирующем GaAs. Контакты стока и истока p -легированы, так что рассматриваемая структура представляет собой p -канальный HEMT. Горизонтальная штриховая линия указывает положение 2DEG в слое GaAs. б — зонная диаграмма при нулевом напряжении на затворе

Псевдоморфные HEMT-транзисторы

Для повышения барьера вместо увеличения широкозонности AlGaAs можно попытаться увеличить глубину потенциальной ямы, используя материал с более узкой запрещенной зоной, чем у GaAs, с весьма высокой подвижностью InGaAs (рис. 23.46).

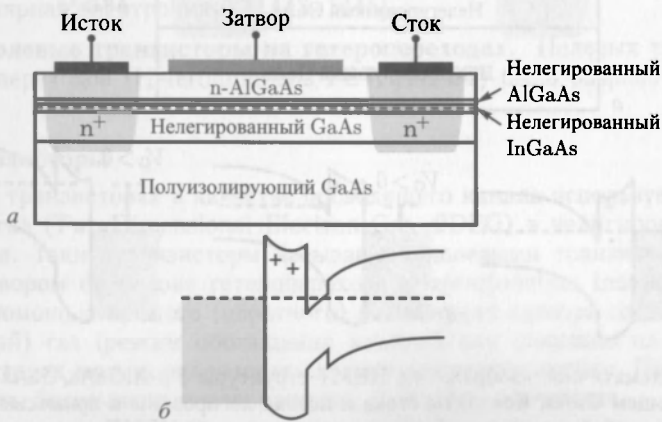


Рис. 23.46. а — схема δ -легированной PHEMT n-AlGaAs/InGaAs структуры на полуизолирующем GaAs. Области контактов стока и истока легированы p -примесью, так что структура представляет собой p -канальный HEMT-транзистор. Горизонтальная штриховая линия схематично показывает границу двумерного электронного газа в слое InGaAs. б — зонная диаграмма при нулевом напряжении на затворе

Однако в этом случае вводится механическое напряжение в материалы, и толщина слоя InGaAs ограничена образованием дислокаций (см. раздел 5.3.7), которые уменьшают подвижность в канале и надежность устройства в целом. Для $\text{In}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$ (толщиной 10–20 нм) можно получить высоту барьера до 400 МэВ. Барьер высотой в 500 МэВ может быть достигнут в структуре InAlAs/InGaAs на подложке из InP (рис. 23.47). Слой из InAlAs не имеет проблем, связанных с DX-центрами.



Рис. 23.47. Схема гетероструктуры PHEMT $\text{n-AlInAs/InGaAs/InAlAs}$ на полуизолирующем InP. Области под омическими контактами стока и истока, включая и слой InGaAs, сильно легированы n -примесью. Такая структура представляет собой n -канальный HEMT-транзистор. Горизонтальная штриховая линия схематично показывает расположение двумерного электронного газа в слое InGaAs

Концентрация индия в канале обычно составляет 50 %. Подвижность носителей увеличивается с увеличением концентрации индия. Такая HEMT-структура на основе InP широко используется в элементах спутниковых ресиверов благодаря превосходным высокоскоростным характеристикам и низкому уровню шума в диапазоне частот от 100 до 500 ГГц и выше.

Однако технология на основе InP экономически менее предпочтительна, чем GaAs, из-за меньшего доступного размера подложек и высокой стоимости (стоимость подложки из InP диаметром 4 дюйма — 1000 долларов США, а из GaAs диаметром 6 дюймов — 450 долларов США, по состоянию на 2001 г).

Метаморфные HEMT-транзисторы

Объединение структуры из InAlAs/InGaAs слоев, обладающей лучшими качественными характеристиками, и более дешевых подложек из GaAs достигается в *метаморфных* HEMT-транзисторах (metamorphic HEMT, MHEMT). Здесь используется *релаксационный* буфер, который деформирует латеральную постоянную решетки GaAs к размеру постоянной кристаллической решетки для структуры на InP, такой же как у InGaAs. При этом возникающие дефекты несоответствия, заключенные в релак-

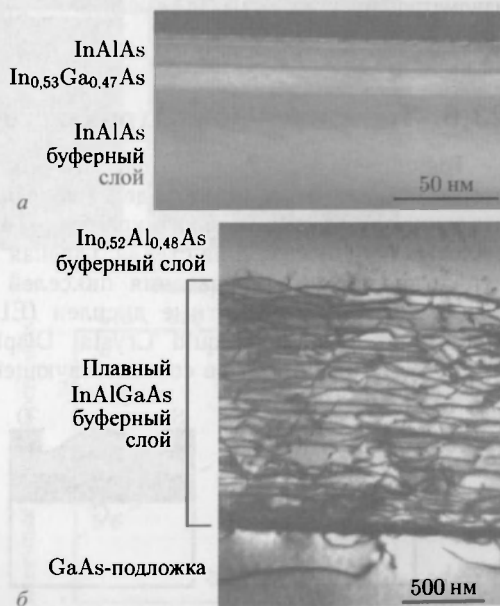


Рис. 23.48. ТЕМ-образ поперечного сечения InAlAs/InGaAs MHEMT-транзистора: а — активный слой со среднеквадратичным значением шероховатости поверхности 2,0 нм (результат атомно-силовой микроскопии), б — плавный InGaAlAs буферный слой (1,5 мкм) на GaAs-подложке [1453]

сационный буфер, не попадают в активную область устройства (см. рис. 23.48). Толщина релаксационного буфера обычно составляет 1 мкм. Он может быть выращен, например, как слой $\text{In}_x(\text{Ga},\text{Al})_{1-x}\text{As}$ с плавным изменением состава ($x = 0-42\%$) или легирования. Важно, что гладкая поверхность раздела канала позволяет избежать дополнительного рассеяния носителей на неровностях.

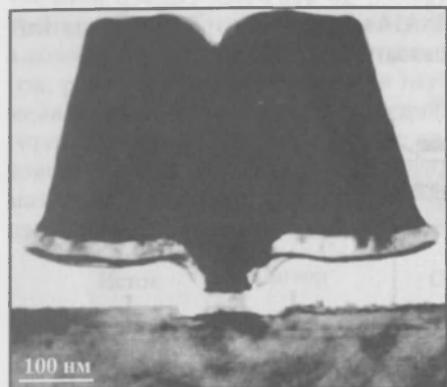


Рис. 23.49. ТЕМ-образ поперечного сечения InAlAs МНЕМТ-транзистора с 70-нанометровым затвором на GaAs подложке [1447]

Для высокочастотных применений становится важным изготовление затворов с малой длиной. На рис. 23.49 показан транзистор с 70-ти нанометровым затвором, частота отсечки которого $f_T = 293$ ГГц, а максимальная частота генерации $f_{\text{max}} = 337$ ГГц [1447]. Каналы проводимости из кремний-германия (SiGe), обладая большей подвижностью, чем каналы из чистого кремния (Si), могут быть изготовлены, используя $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ буферные слои с плавным или ступенчатым изменением состава на Si -подложке. В таких МНЕМТ-транзисторах на основе кремния достигнуты предельные частоты порядка 100 ГГц.

23.6. Тонкопленочные транзисторы

Тонкопленочные транзисторы (thin-film transistors, TFT) — это полевые транзисторы, обычно сделанные в виде матриц большой площади из тонких слоев поликристаллического или аморфного кремния [1448] или органических полупроводников на дешевых подложках, типа стекла. Главная область применения таких транзисторов — использование для управления пикселей в активных матричных дисплеях, таких как электролюминесцентные дисплеи (EL) или дисплеи на жидких нематических кристаллах (ЖКД) (Liquid Crystal Displays, LCD) [1454]. В TFT применяются различные типы затворов соответствующей геометрии (рис. 23.50).

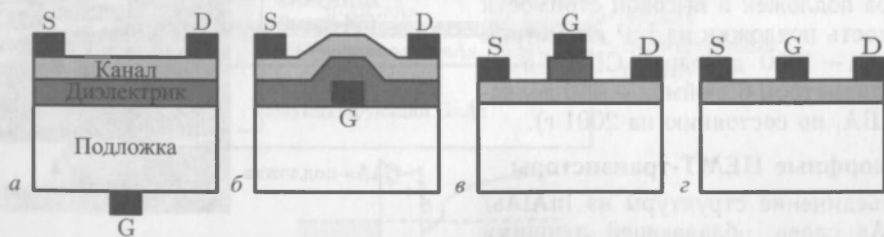


Рис. 23.50. Схема геометрии тонкопленочных полевых транзисторов: а–в — МДП, г — FET с барьером Шоттки. а, б — с нижним затвором в, г — с верхним затвором. Полупроводниковый слой канала (светло-серый), изолирующий диэлектрик (темно-серый) и металл (черный)

23.6.1. Отжиг аморфного кремния. Так как подвижность носителей в поликремнии (несколько сотен $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, в зависимости от размера зерна) много больше, чем в аморфном кремнии ($< 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), поликремний более предпочтителен для создания канала тонкопленочных транзисторов. При этом, однако, необходимы достаточно высокие температуры напыления. Чтобы получить поликремний с большими

зернами из пленок аморфного кремния, температура нанесения которых значительно ниже (вплоть до комнатных), развито несколько технологических методов, наиболее важные из которых термический и лазерный (эксимеры) отжиг (eximer laser annealing, ELA). При этом кристаллизация происходит за счет термоактивации процессов нуклеации и кристаллического роста [1455]. Поликристаллические слои с малыми зернами могут быть получены имплантацией Si (самоимплантация) и последующим оптимизированным процессом рекристаллизации.

При лазерном отжиге энергия локально вводится короткими лазерными импульсами (несколько десятков нс или даже фс); последующие изменения свойств материала происходят в субсекундном диапазоне времен [1456]. Лазерная рекристаллизация позволяет использовать недорогие низкотемпературные подложки, такие как пластик или стекло, поскольку при этом расплавление и последующее затвердевание в приповерхностной области образца происходят очень быстро, минимально нагревая при этом подложку.

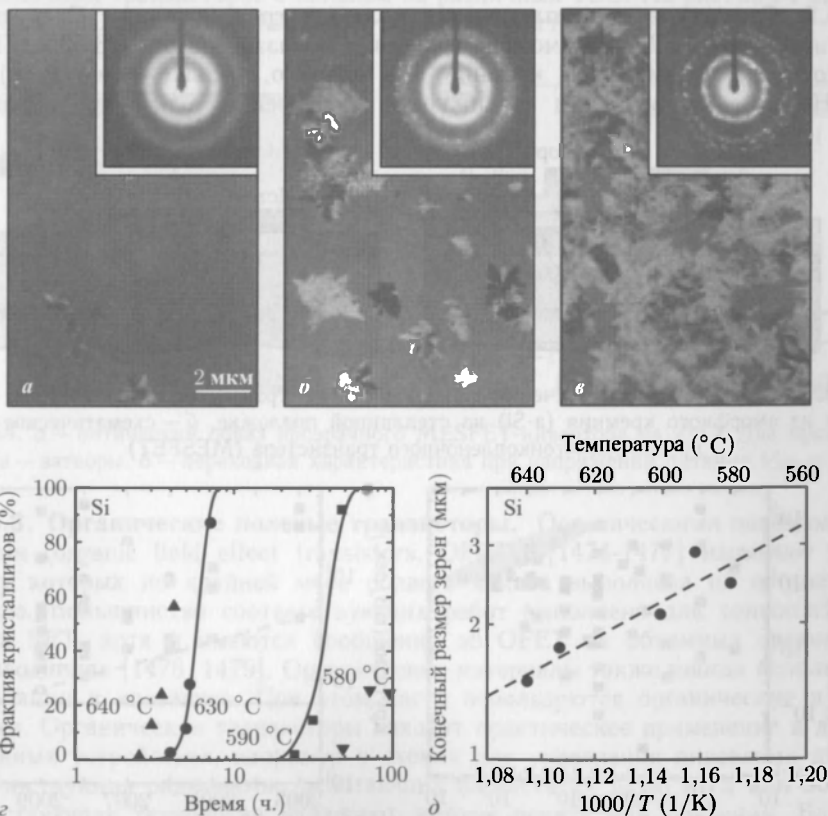


Рис. 23.51. Термически отожженная 100 нм пленка аморфного кремния (сформированная методом LPCVD) с последующей аморфизацией 100 кэВ Si^+ имплантацией дозой $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). ТЕМ-образы и картины дифракции (на врезках) аморфизированного Si после 4 (а), 5,25 (б) и 7,1 часового отжига (в) при $T = 630^\circ\text{C}$. Фракция кристаллитов при этом составляет 2%, 28%, 87% соответственно. z — фракция кристаллитов как функция времени отжига для указанных температур отжига. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — теория нуклеации и роста. d — конечный размер зерен для различных температур отжига. Штриховая линия — экспонента с наклоном 0,6 эВ [1457]

На рис. 23.51 показаны изменения в пленке аморфного кремния при термическом отжиге. Здесь время, необходимое для полной конвертации аморфной фазы Si в поликремниевую, составляло 10 часов ($T = 600^\circ\text{C}$). Это время существенно зависит от температуры отжига, как было детально исследовано в работах [1457, 1458] (рис. 23.51, *а*), авторы которых нашли активационную энергию процесса 3,9 В. Размер зерен оказался также температурозависимым (рис. 23.51, *б*).

Внедрение некоторых металлов Pd [1459], Al [1460], Au [1461] или Ni [1462] интенсифицирует кристаллизацию, что позволяет существенно снизить температуру отжига. Возникающие при этом силициды Pd и Ni играют выжнюю роль в ускорении процессов нуклеации и роста. Au и Al, хотя и растворяются в объеме, приводят к аналогичным эффектам. Так, например, с использованием Pd полная кристаллизация 150 нм *a*-Si пленки, нанесенной при 480°C , была достигнута после 10 часов отжига при температуре всего лишь 500°C [1463] (металл индуцированная поверхностная кристаллизация (metall-induced lateral crystallization, MILC)).

23.6.2. Структура тонкопленочных полевых транзисторов. Схематическое поперечное сечение TFT на аморфном кремнии показано на рис. 23.52, *а*. Подвижность носителей в аморфном кремнии, как правило, меньше $1\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [1464, 1465]. Не слишком велика и подвижность носителей в только что выращенном

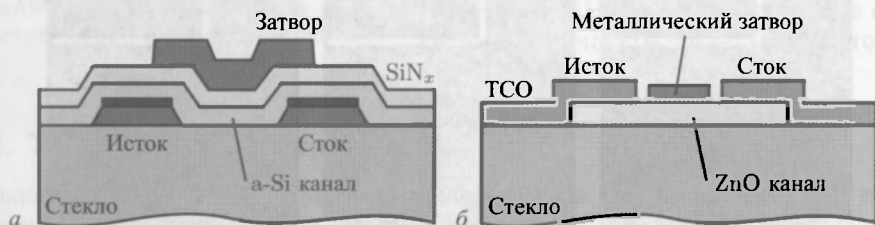


Рис. 23.52. *а* — схематическое сечение тонкопленочного транзистора (MISFET) с верхним затвором из аморфного кремния (a-Si) на стеклянной подложке. *б* — схематическое сечение прозрачного тонкопленочного транзистора (MESFET)

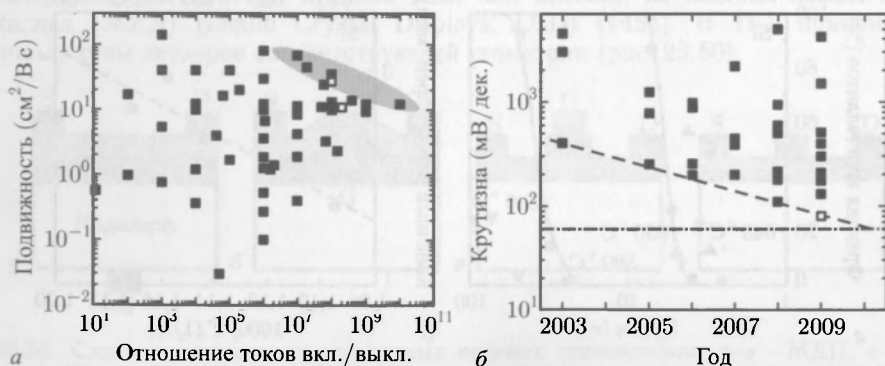


Рис. 23.53. *а* — подвижность эффекта поля и отношение вкл./выкл. токов у транзисторов с окисным каналом. Черные квадратики — MISFET-транзисторы, светлые квадратики — MESFET-транзисторы из [1471]. Затененная область — лучшие параметры. *б* — крутизна подпорогового участка характеристик MISFET (черные квадратики) и MESFET (светлые квадратики) с TSO-каналами. Штриховая линия показывает тенденцию улучшения характеристик со временем. Штрихпунктирная линия — термодинамический предел около 60 мВ на декаду [1480]. Из [1472]

поликристаллическом Si (меньше $10 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). С использованием лазерного или термического отжига аморфные либо малозернистые поликремниевые пленки могут быть рекристаллизованы, что повысит подвижность до нескольких сотен $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Следует отметить при этом, что для применения в дисплеях вполне достаточно подвижность $10 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Главными критериями оптимизации тонкопленочных транзисторов являются: высокое отношение амплитуд открытого и закрытого состояния, долговременная стабильность, однородность, воспроизводимость и низкая стоимость. Сравнительно недавно были созданы и исследованы гибкие (на полимерных подложках) и прозрачные тонкопленочные транзисторы с каналами из поликристаллических ZnO или GaInZnO (GIZO) (рис. 23.52, б) для прогрессивных конструкций дисплеев и прозрачных электронных устройств [1111, 1468–1471]. Обзор последних результатов в части TFT с каналом из прозрачных полупроводниковых окислов (transparent semiconductor oxide, TSO) можно найти в [1472]. На рис. 23.53 приведены параметры реальных тонкопленочных транзисторов с каналом из различных TSO. На рис. 23.54 показаны прозрачный ZnO полевой транзистор с затвором Шоттки [1473].

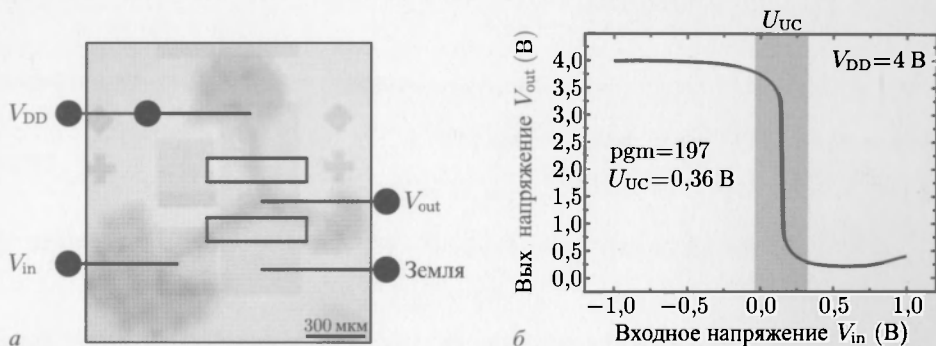


Рис. 23.54. *a* — оптический образ прозрачного MESFET-инвертора на ZnO. Два прямоугольника — затворы. *б* — переходная характеристика при напряжении питания $V_{DD} = 4 \text{ В}$

23.6.3. Органические полевые транзисторы. Органическими полевыми транзисторами (organic field effect transistors, OFETs) [1474–1477] называют транзисторы, у которых по крайней мере область канала выполнена из органического материала. Большинство соответствующих работ выполнено для тонкопленочного варианта FET, хотя и имеются сообщения об OFET на объемных органических полупроводниках [1478, 1479]. Органические материалы также иногда используются для изоляции и контактов. При этом часто используются органические и гибкие подложки. Органические транзисторы находят практическое применение в дешевых электронных устройствах, например в схемах для управления пикселями дисплеев или в конструкции радиометок, работающих на частотах 13.56 МГц или 900 МГц. Соответствующие технологии включают методы печати или прядения. Благодаря высокой химической стойкости к окислению органические материалы используются в основном для каналов р-типа. Наибольшие подвижности получены в пентаcene ($6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) и секстиофене ($1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), подвижность органических полупроводников п-типа не превышает $0,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [1475].

А ТЕНЗОРЫ

Введение

Физическая величина T_{ijm} с полным числом индексов k , которая не зависит от трансляции системы координат и преобразуется по каждому из индексов как вектор, называется тензором ранга k .

Как правило, в тензорном анализе используется предложенное Эйнштейном правило обозначать суммирование по всем индексам с совпадающим символом, опуская знак суммы. Например, $x'_i = D_{ij}x_j$ означает $x'_i = \sum_j D_{ij}x_j$.

Вращение системы координат

Вращение системы координат — это преобразование $x \rightarrow x'$, записываемое в компонентах

$$x'_i = D_{ij}x_j. \quad (\text{A.1})$$

D называется матрицей вращения. Матрица обратного вращения D^{-1}

$$D_{kl}^{-1} = D_{lk}, \quad (\text{A.2})$$

является транспонированной матрицей D . Обратное преобразование $x_j = D_{ij}x'_i$. Следовательно

$$D_{ij}D_{kj} = \delta_{ik}. \quad (\text{A.3})$$

Простым примером служит азимутальное вращение вокруг оси z на угол ϕ

$$D = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

Для описания любого трехмерного вращения $(x, y, z) \rightarrow (X, Y, Z)$ в принципе необходимы три угла. Как правило, для этого используются углы Эйлера (ϕ, θ, ψ) (рис. А.1). Сначала система поворачивается на ϕ вокруг оси z , после чего ось y переходит в ось u . Затем система поворачивается на θ вокруг u -оси, при этом z -ось становится осью Z . После чего происходит завершающий поворот на ψ вокруг новой Z -оси (при этом вспомогательная ось u переходит в Y).

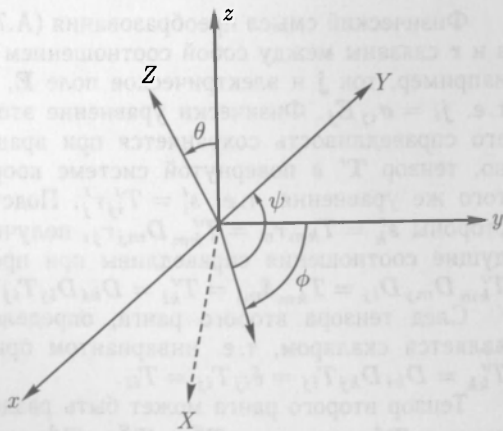


Рис. А.1. Вращение системы координат (x, y, z) с помощью углов Эйлера (ϕ, θ, ψ) в систему (X, Y, Z)

Матрица произвольного вращения на эйлеровы углы имеет вид

$$\begin{pmatrix} \cos \psi \cos \theta \cos \phi - \sin \psi \sin \phi & -\sin \psi \cos \theta \cos \phi - \cos \psi \sin \phi & \sin \theta \cos \phi \\ \cos \psi \cos \theta \sin \phi + \sin \psi \cos \phi & -\sin \psi \cos \theta \sin \phi + \cos \psi \cos \phi & \sin \theta \sin \phi \\ -\cos \psi \sin \theta & \sin \psi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Тензоры n -го ранга

Тензоры ранга 0

Тензор нулевого ранга называют скаляром. Например, длина $(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)$ вектора $v = (v_1, v_2, v_3)$ является скаляром, поскольку она инвариантна при вращениях системы координат. Однако скаляр не эквивалентен просто числу, например число $v_1^2 + v_2^2$ не является скаляром, поскольку эта величина не инвариантна при вращениях.

Тензоры 1-го ранга

Тензор 1-го ранга — это вектор. Он трансформируется при вращениях координат D как

$$v'_i = D_{ij} v_j. \quad (\text{A.6})$$

Тензоры 2-го ранга

Тензор 2-го ранга, называемый также двойкой, представляет собой T -матрицу 3×3 , который трансформируется при вращении координат как

$$T'_{ij} = D_{ik} D_{jl} T_{kl}. \quad (\text{A.7})$$

Физический смысл преобразования (A.7) состоит в следующем: пусть два вектора s и r связаны между собой соотношением $s_i = T_{ij} r_j$. Этими векторами могут быть, например, ток j и электрическое поле E , связанные через тензор проводимости σ , т.е. $j_i = \sigma_{ij} E_j$. Физически уравнение этого типа имеет смысл только тогда, когда его справедливость сохраняется при вращениях системы координат. Следовательно, тензор T' в повернутой системе координат должен обеспечивать выполнение того же уравнения, т.е. $s'_i = T'_{ij} r'_j$. Подставив сюда (A.7) $s'_k = D_{ki} s_i$, а с другой стороны $s'_k = T_{km} r_m = T'_{km} D_{mj} r_j$, получим $T'_{km} D_{mj} = D_{ki} T_{ij}$, поскольку предыдущие соотношения справедливы при произвольном r . Умножая на D_{lj} получим $T'_{km} D_{mj} D_{lj} = T'_{km} \delta_{ml} = T'_{kl} = D_{ki} D_{lj} T_{ij}$.

След тензора второго ранга, определенный как $\text{tr } T = T_{ii} = T_{11} + T_{22} + T_{33}$, является скаляром, т.е. инвариантом при вращении системы координат, так как $T'_{kk} = D_{ki} D_{kj} T_{ij} = \delta_{ij} T_{ij} = T_{ii}$.

Тензор второго ранга может быть разделен на симметричную T^S и антисимметричную T^A части, т.е. $T^S_{ij} = \frac{T_{ij} + T_{ji}}{2}$ и $T^A_{ij} = \frac{T_{ij} - T_{ji}}{2}$, т.е.

$$T = T^S + T^A, \quad (\text{A.8a})$$

$$T^S_{ij} = \frac{T_{ij} + T_{ji}}{2}, \quad (\text{A.8б})$$

$$T^A_{ij} = \frac{T_{ij} - T_{ji}}{2}. \quad (\text{A.8в})$$

Тензор второго ранга может быть также разделен на изотропную \mathbf{T}' и ориентированную \mathbf{T}^D части, причем изотропная составляющая \mathbf{T}' инвариантна при вращении системы координат

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}' + \mathbf{T}^D, \quad (\text{А.9а})$$

$$T'_{ij} = \delta_{ij} \frac{\text{tr} \mathbf{T}}{3}, \quad (\text{А.9б})$$

$$T^D_{ij} = T_{ij} - \delta_{ij} \frac{\text{tr} \mathbf{T}}{3}. \quad (\text{А.9в})$$

Следы \mathbf{T} и \mathbf{T}' равны между собой, а след \mathbf{T}^D равен нулю.

Тензоры 3-го ранга

Тензор 3-го ранга трансформируется в соответствии с

$$T'_{ijkl} = D_{im} D_{jn} D_{ko} D_{lp} T_{mnop}. \quad (\text{А.10})$$

Примером такого тензора является пьезоэлектрический тензор \mathbf{e} , который вместе с тензором напряжений (второго ранга) дает вектор поляризации \mathbf{P} , т. е. $P_i = e_{ijk} \sigma_{jk}$.

Тензоры 4-го ранга

Тензоры 4-го ранга преобразуются по формуле

$$T'_{ijkl} = D_{im} D_{jn} D_{ko} D_{lp} T_{mnop}. \quad (\text{А.11})$$

Примером такого тензора является тензор упругости \mathbf{C} , связывающий тензоры второго ранга смещений $\boldsymbol{\varepsilon}$ и упругих напряжений $\boldsymbol{\sigma}$, т. е. $\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$.

В ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ

Пространственные группы в кристаллографии рассмотрены в разделе 3.3.3. В табл. В.1 представлен полный список из всех 230 пространственных групп и их стандартные международные обозначения.

Таблица В.1

Номера и соответствующие символы пространственных групп

1	P 1	2	P $\bar{1}$	3	P 2	4	P 2 ₁	5	C 2
6	Pm	7	Pc	8	Cm	9	Cc	10	P2/m
11	P2 ₁ /m	12	C2/m	13	P2/c	14	P2 ₁ /c	15	C2/c
16	P222	17	P222 ₁	18	P2 ₁ 2 ₁ 2	19	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	20	C222 ₁
21	C222	22	F222	23	I222	24	I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	25	Pmm2
26	Pmc2 ₁	27	Pcc2	28	Pma2	29	Pca2 ₁	30	Pnc2
31	Pmn2 ₁	32	Pba2	33	Pna2 ₁	34	Pnn2	35	Cmm2
36	Cmc2 ₁	37	Ccc2	38	Amm2	39	Abm2	40	Ama2
41	Aba2	42	Fmm2	43	Fdd2	44	Imm2	45	Iba2
46	Ima2	47	Pmmm	48	Pnnn	49	Pccm	50	Pban
51	Pmma	52	Pnna	53	Pmna	54	Pcca	55	Pbam
56	Pccn	57	Pbcm	58	Pnnm	59	Pmmn	60	Pbcn
61	Pbca	62	Pnma	63	Cmcm	64	Cmca	65	Cmmm
66	Cccm	67	Cmma	68	Ccca	69	Fmmm	70	Fddd
71	Immm	72	Ibam	73	Ibca	74	Imma	75	P4
76	P4 ₁	77	P4 ₂	78	P4 ₃	79	I4	80	I4 ₁
81	P4	82	I4	83	P4/m	84	I4 ₁ /a	85	P4/n
86	P4 ₂ /n	87	I4/m	88	I4 ₁ /a	89	P422	90	P42 ₁ 2
91	P4122	92	P412 ₁ 2	93	P4 ₂ 22	94	P4 ₂ 2 ₁ 2	95	P4 ₃ 22
96	P4 ₃ 2 ₁ 2	97	I422	98	I4 ₁ 22	99	P4mm	100	P4bm
101	P4 ₂ cm	102	P4 ₂ nm	103	P4cc	104	P4nc	105	P4 ₂ mc
106	P4 ₂ bc	107	I4mm	108	I4cm	109	I4 ₁ md	110	I4 ₁ cd
111	P42m	112	P42c	113	P42 ₁ m	114	P42 ₁ c	115	P4m2
116	P4c2	117	P4b2	118	P4n2	119	I4m2	120	I4c2
121	I42m	122	I42d	123	P4/mmm	124	P4/mcc	125	P4/nbm

Продолжение табл. Б.1

126	P4/nnc	127	P4/mbm	128	P4/mnc	129	P4/nmm	130	P4/ncc
131	P ₄ ₂ /mmc	132	P ₄ ₂ /mcm	133	P ₄ ₂ /nbc	134	P ₄ ₂ /nnm	135	P ₄ ₂ /mbc
136	P ₄ ₂ /mnm	137	P ₄ ₂ /nmc	138	P ₄ ₂ /ncm	139	I4/mmm	140	I4/mcm
141	I4 ₁ /amd	142	I4 ₁ /acd	143	P3	144	P3 ₁	145	P3 ₂
146	R3	147	P3	148	R3	149	P312	150	P321
151	P3 ₁ 12	152	P3 ₁ 21	153	P3 ₂ 12	154	P3 ₂ 21	155	R32
156	P3m1	157	P31m	158	P3c1	159	P31c	160	R3m
161	R3c	162	P31m	163	P31c	164	P3m1	165	P3c1
166	R3m	167	R3c	168	P6	169	P6 ₁	170	P6 ₅
171	P6 ₂	172	P6 ₄	173	P6 ₃	174	P6	175	P6/m
176	P6 ₃ /m	177	P622	178	P6 ₁ 22	179	P6 ₅ 22	180	P6 ₂ 22
181	P6 ₄ 22	182	P6 ₃ 22	183	P6mm	184	P6cc	185	P6 ₃ cm
186	P6 ₃ mc	187	P6m2	188	P6c2	189	P62m	190	P62c
191	P6/mmm	192	P6/mcc	193	P6 ₃ /mcm	194	P6 ₃ /mmc	195	P23
196	F23	197	I23	198	P2 ₁ 3	199	I2 ₁ 3	200	Pm3
201	Pn3	202	Fm3	203	Fd3	204	Im3	205	Pa3
206	Ia3	207	P432	208	P ₄ ₂ 32	209	F432	210	F4 ₁ 32
211	I432	212	P4 ₃ 32	213	P4 ₁ 32	214	I4 ₁ 32	215	P43m
216	F43m	217	I43m	218	P43n	219	F43c	220	I43d
221	Pm3m	222	Pn3n	223	Pm3n	224	Pn3m	225	Fm3m
226	Fm3c	227	Fd3m	228	Fd3c	229	Im3m	230	Ia3d

С СООТНОШЕНИЯ КРАМЕРСА–КРОНИГА

Соотношения Крамерса–Кронига (KKR) связывают действительную и мнимую части диэлектрической функции. Они универсальны и основаны на аналитических свойствах комплексной функции отклика $f(\omega) = f_1(\omega) + i f_2(\omega)$, удовлетворяющей следующим условиям¹⁾:

- полюса $f(\omega)$ лежат ниже действительной оси;
- интеграл $f(\omega)/\omega$ по полуокружности бесконечного радиуса в верхней полуплоскости стремиться к нулю;
- функция $f_1(\omega)$ — четная, а $f_2(\omega)$ — нечетная для действительных значений аргумента.

Интеграл от $f(s)/(s - \omega)$ вдоль действительной оси и бесконечной полуокружности в верхней полуплоскости равен нулю, поскольку этот контур не охватывает полюсов функции. Интеграл по бесконечно малой верхней полуокружности у полюса $s = \omega$ дает $-\pi i f(\omega)$. Интеграл по бесконечно большой равен нулю. Следовательно,²⁾

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi i} \text{Pr} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(s)}{s - \omega} ds. \quad (\text{C.1})$$

Разделяя действительную и мнимую части (B.1), получим

$$f_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Pr} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_2(s)}{s - \omega} ds. \quad (\text{C.2})$$

Разделив интеграл на две части \int_0^{∞} и $\int_{-\infty}^0$ заменив в последнем s на $-s$ и используя $f_2(-\omega) = f_2(\omega)$ и $\frac{1}{s - \omega} + \frac{1}{s + \omega} = \frac{2s}{s^2 - \omega^2}$, получим формулы

$$f_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{Pr} \int_0^{\infty} \frac{s f_2(s)}{s^2 - \omega^2} ds, \quad (\text{C.3a})$$

$$f_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \text{Pr} \int_0^{\infty} \frac{f_1(s)}{s^2 - \omega^2} ds, \quad (\text{C.36})$$

которые и называются соотношениями Крамерса–Кронига [731, 732]. Наиболее часто их используют для диэлектрической функции ϵ , когда функцией $f(\omega) = \chi(\omega) = \epsilon(\omega)/\epsilon_0 - 1$ служит диэлектрическая восприимчивость. Последнюю можно интерпретировать как Фурье-компоненту зависящей от времени поляризации в полу-

¹⁾ Функции, к которым применимы KKR, можно определить как Фурье-преобразование функций, отражающих линейный и причинно-обусловленный характер физических закономерностей.

²⁾ Главное значение Pr интеграла — это предел при $\delta > 0$ суммы интегралов по областям $-\infty < s < \omega - \delta$ и $\omega + \delta < s < \infty$.

проводнике после бесконечного короткого импульса электрического поля, т. е. как импульсный отклик поляризации. Для самой диэлектрической функции $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, соотношения Крамерса-Кронига имеют вид

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_0 + \frac{2}{\pi} \text{Pr} \int_0^{\infty} \frac{s\epsilon_2(s)}{s^2 - \omega^2} ds, \quad (\text{C.4a})$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{Pr} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(s) - \epsilon_0}{s^2 - \omega^2} ds. \quad (\text{C.4б})$$

А для ее статического значения

$$\epsilon_1(0) = \epsilon_0 + \frac{2}{\pi} \text{Pr} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(s)}{s} ds. \quad (\text{C.5})$$

Интеграл (C.5) не расходится, поскольку ϵ_2 — нечетная функция и $\epsilon_2(0) = 0$. Довольно часто используются моменты мнимой части диэлектрической функции

$$M_j = \int_0^{\infty} \epsilon_2(\omega) \omega^j d\omega. \quad (\text{C.6})$$

Так, например $M_{-1} = \pi [\epsilon(0) - \epsilon_0] / 2$.

Важным ККР является и соотношение между показателем преломления n_r и коэффициентом поглощения α :

$$n_r(\lambda) = \frac{1}{\pi} \text{Pr} \int_0^{\infty} \frac{c(s)}{1 - s/\lambda^2} ds. \quad (\text{C.7})$$

Если мнимая (действительная) часть диэлектрической функции известна (для всех частот) ее действительная (мнимая) часть может быть рассчитана с помощью ККР. Если же поведение соответствующей функции в значительном частотном диапазоне неизвестно, при использовании ККР необходимы какие-либо приближения, что снижает надежность соответствующих результатов.

Д СИЛА ОСЦИЛЛЯТОРА

Отклик осциллятора на электрическое поле \mathbf{E} формулируют в терминах диэлектрической функции. Результирующую поляризацию связывает с электрическим полем соотношение

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (\text{D.1})$$

где χ — электрическая восприимчивость, а поле смещения (электрическая индукция)

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}. \quad (\text{D.2})$$

Следовательно, диэлектрическая проницаемость (относительная)

$$\epsilon = 1 + \chi. \quad (\text{D.3})$$

Связанный электрон будем описывать в модели гармонического осциллятора, т.е. уравнением движения

$$m \ddot{x} = -Cx \quad (\text{D.4})$$

с решением $x = x_0 \exp(i\omega t)$ и резонансной частотой $\omega_0^2 = C/m$. В гармоническом электрическом поле E с частотой ω и амплитудой E_0 , добавляя в (С.4) силу $-eE$, получим

$$-m\omega^2 x = -m\omega_0^2 x + eE. \quad (\text{D.5})$$

Отсюда для поляризации

$$ex_0 = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} E_0 = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \frac{1}{1 - \omega^2/\omega_0^2} E_0. \quad (\text{D.6})$$

Коэффициент (безразмерный)

$$f = \frac{c^2}{\epsilon_0 m \omega_0^2} \quad (\text{D.7})$$

и называется силой осциллятора.

Зависящая от частоты диэлектрическая функция при этом имеет вид (резонансный)

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{f}{1 - \omega^2/\omega_0^2}. \quad (\text{D.8})$$

В низкочастотном пределе $\epsilon(0) = 1 + f$, а в высокочастотном пределе (за рентгеновским диапазоном) $\epsilon(\infty) = 1$. Поэтому сила осциллятора, с другой стороны, это разность диэлектрических проницаемостей по обе стороны резонанса.

В принципе для любой системы высокочастотный предел $\epsilon = 1$, т.е. $\chi(\infty) = 0$, что означает отсутствие осцилляторов со столь высокими резонансными частотами. В общем случае, рассматривая конкретный осциллятор с резонансной частотой ω_0 , следует предполагать и возможное наличие других, более высокочастотных осцилляторов с резонансами $\omega_0 < \omega'_0 < \infty$. Полагая, что их вклад уже суммирован в высокочастотную (∞), вместо (D.8) будем иметь

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{f}{1 - \omega^2/\omega_0^2}. \quad (\text{D.9})$$

Используя (D.9), следует помнить, что здесь предел $\varepsilon(\omega) \rightarrow \varepsilon(\infty)$ означает частоты большие ω_0 , но меньшие частоты следующего резонанса $\omega'_0 \gg \omega_0$. Иногда (D.9) записывают и как

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \left[1 + \frac{f}{1 - \omega^2/\omega_0^2} \right], \quad (\text{D.10})$$

где, очевидно, $f = \hat{f}/\varepsilon(\infty)$.

Чтобы в дальнейшем рассматривать форму линии (частотную зависимость) не только ε , но и показателя преломления $n^* = n_r + i\kappa = \sqrt{\varepsilon}$, введем в рассмотрение исходное затухание осциллятора, т.е. добавим в левую часть уравнения (C.5) соответствующее слагаемое $-m\Gamma\varepsilon$. Это слагаемое, аналогичное трению, обеспечивает

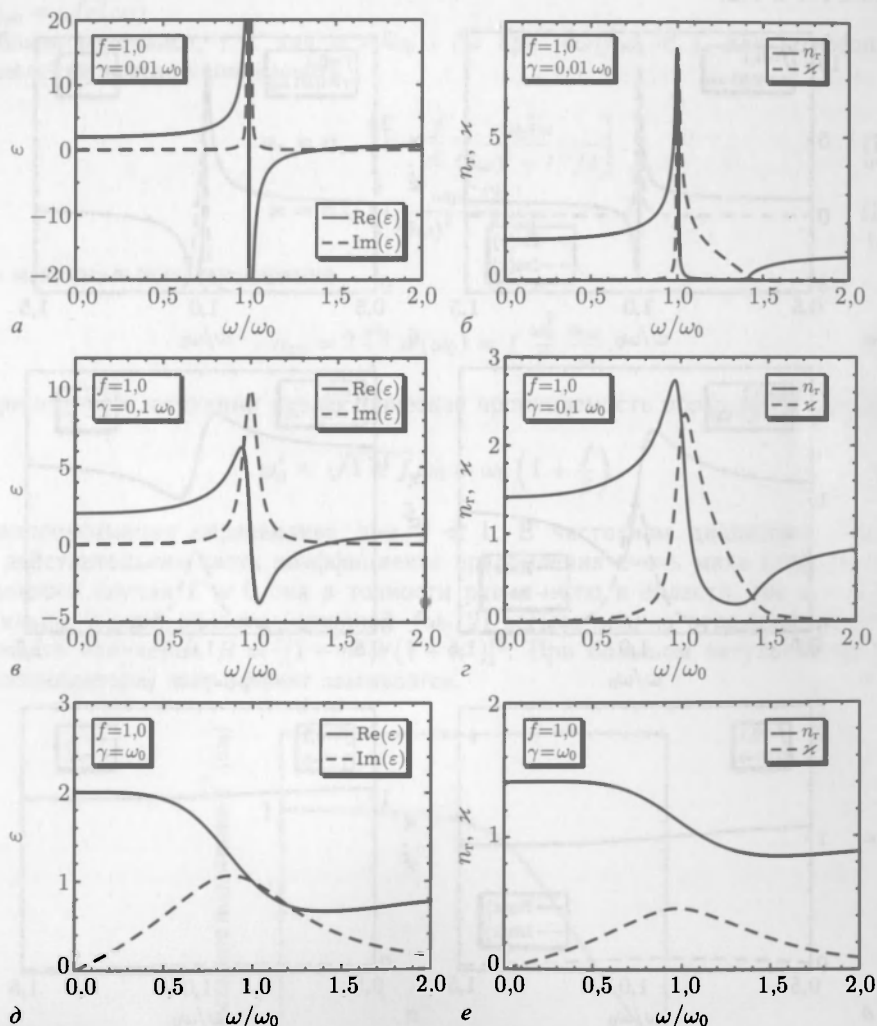


Рис. D.1. Действительная (сплошные линии) и мнимая (штриховые) части диэлектрической проницаемости (а, б, в) и коэффициента преломления (б, г, е) (D.11) для силы осциллятора $f = 1$ и различных значений затухания: а, б — $\Gamma = 10^{-2}\omega_0$, в, г — $\Gamma = 10^{-1}\omega_0$ и д, е — $\Gamma = \omega_0$

экспоненциальное затухание амплитуды осцилляций во времени (при отсутствии внешнего возбуждения) с характерной постоянной $\tau = 2/\Gamma$. С учетом затухания для диэлектрической проницаемости получим

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \left[1 + \frac{f}{1 - (\omega^2 + i\omega\Gamma)/\omega_0^2} \right] = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (\text{D.11})$$

Действительная и мнимая части этого общего выражения, разумеется, удовлетворяют соотношениям Крамерса–Кронига (Г.3а) и (Г.3б). Различают ситуации с большой ($f \sim 1$) и малой ($f \ll 1$) силой осциллятора, а также режимы с малым ($\Gamma \ll \omega_0$) и большим ($\Gamma \gtrsim \omega_0$) затуханием. Типичные частотные зависимости приведены на рисунках Г.1 и Г.2.

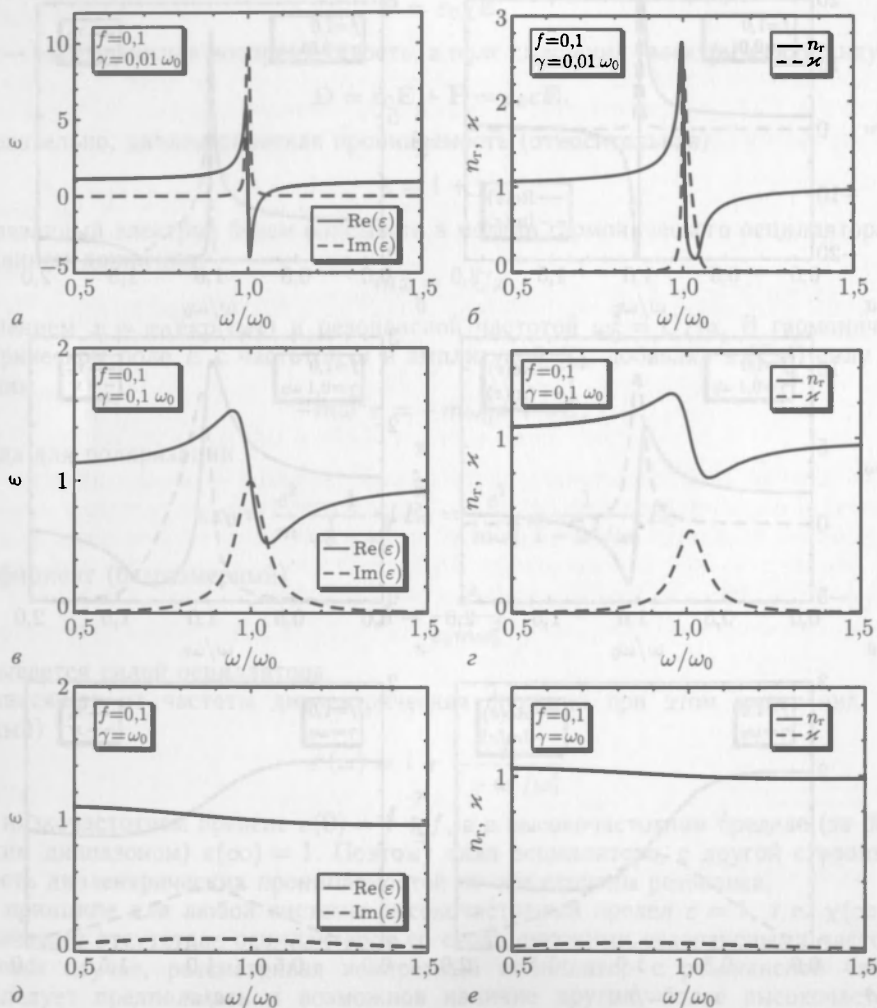


Рис. D.2. Действительная (сплошные линии) и мнимая (штриховые) части диэлектрической проницаемости (а, б, в) и коэффициента преломления (б, г, е) (С.11) для силы осциллятора $f = 0,1$ и различных значений затухания: а, б — $\Gamma = 10^{-2}\omega_0$, в, г — $\Gamma = 10^{-1}\omega_0$ и д, е — $\Gamma = \omega_0$

В случае малой силы осциллятора, т.е. при $f \ll 1$, коэффициент преломления $n^* = \sqrt{\epsilon} = n_r + i\kappa$

$$n_r = n_\infty \left[1 + \frac{f}{2} \frac{\omega_0^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right], \quad (D.12a)$$

$$\kappa = n_\infty \frac{f}{2} \frac{\Gamma \omega_0 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}, \quad (D.12b)$$

где $n_\infty = \sqrt{\epsilon(\infty)}$.

Вблизи резонанса, т.е. для $\omega = \omega_0 + \delta\omega$ при $|\delta\omega|/\omega_0 \ll 1$, для коэффициента преломления можно использовать

$$n_r = n_\infty \left[1 - \frac{f}{4} \frac{\omega_0 \delta\omega}{(\delta\omega)^2 + \Gamma^2/4} \right], \quad (D.13a)$$

$$\kappa = n_\infty \frac{f}{4} \frac{\omega_0 \Gamma/2}{(\delta\omega)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (D.13b)$$

а для максимального поглощения

$$\alpha_m = 2 \frac{\omega_0}{c} \kappa(\omega_0) - f \frac{\omega_0}{\Gamma} \frac{n_\infty}{c}. \quad (D.14)$$

При нулевом затухании диэлектрическая проницаемость обращается в ноль для

$$\omega'_0 = \sqrt{1+f} \omega_0 \approx \omega_0 \left(1 + \frac{f}{2} \right). \quad (D.15)$$

Эта аппроксимация справедлива при $f \ll 1$. В частотном диапазоне между ω_0 и ω'_0 действительная часть коэффициента преломления очень мала (для физически нереального случая $\Gamma \equiv 0$ она в точности равна нулю в области, где $\epsilon < 0$). Следовательно, в этой области (шириной $f\omega_0/2$) весьма велико отражение нормально падающего излучения $R = [(1 - n^*)/(1 + n^*)]^2$. При большом затухании (и малой силе осциллятора) этот эффект замыкается.

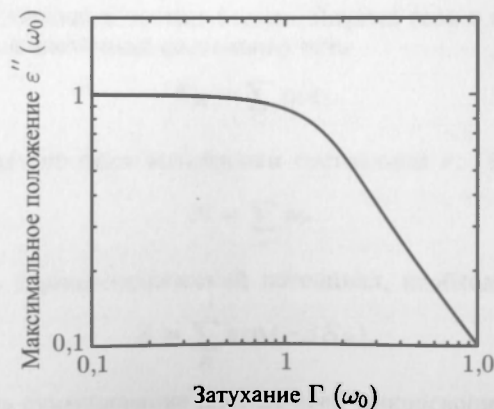


Рис. D.3. Частота максимума ϵ'' как функция затухания Γ (на рисунке: положения максимума $\epsilon''(\omega_0)$, затухание $\Gamma(\omega_0)$)

Частота $\omega_{\epsilon''_{\max}}$ максимума мнимой части ϵ'' диэлектрической функции связана с затуханием ($\Gamma = \Gamma/\omega_0$) соотношением

$$\omega_{\epsilon''_{\max}}^2 = \frac{2 - \hat{\Gamma}^2 + \sqrt{16 - 4\hat{\Gamma}^2 + \hat{\Gamma}^4}}{6} \omega_0^2 \approx \omega_0^2 \left[1 - \left(\frac{\Gamma}{2\omega_0} \right)^2 \right]. \quad (D.16)$$

Последняя аппроксимация справедлива при слабом затухании $\Gamma \ll \omega_0$ (рис. Г.3). Определенный интерес представляет и частота максимума $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

$$\omega_{\text{tg } \delta, \max}^2 = \frac{2 + f - \hat{\Gamma}^2 + \Lambda^2}{6} \omega_0^2, \quad (D.17)$$

$$\Lambda^2 = \sqrt{12(1 + f) + (2 + f - \hat{\Gamma}^2)^2}.$$

Сама же максимальная величина

$$(\text{tg } \delta)_{\max} = \frac{-3\sqrt{\frac{3}{2}} f \hat{\Gamma} \sqrt{2 + f - \hat{\Gamma}^2 + \Lambda^2}}{-8 - 8f + f^2 - 4\hat{\Gamma}^2 - 2f\hat{\Gamma}^2 + \hat{\Gamma}^4 + (2 + f - \hat{\Gamma}^2) \Lambda^2}, \quad (D.18)$$

где Λ — то же, что и в (D.17).

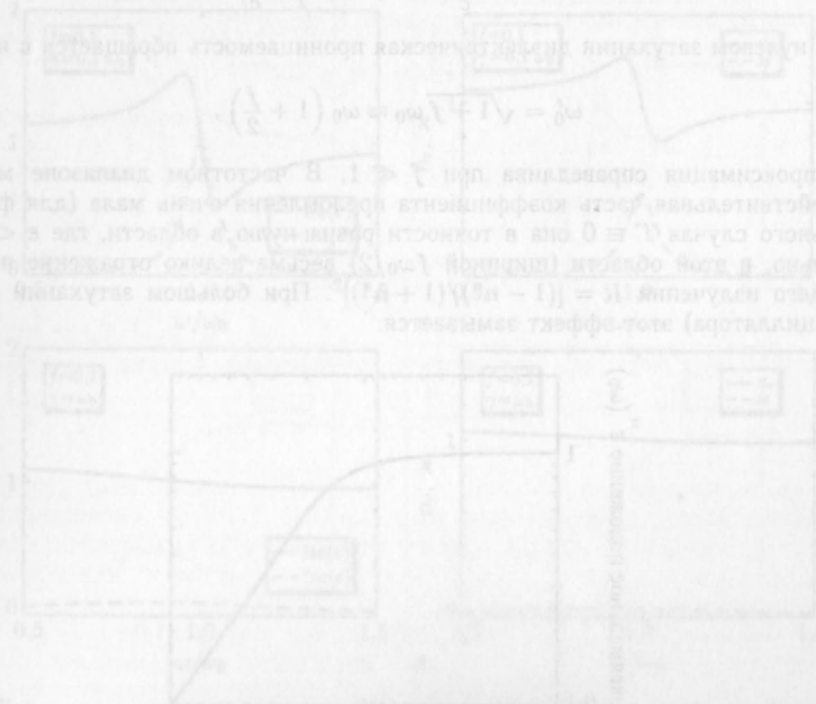


Рис. D.3. Зависимость максимальной величины мнимой части диэлектрической функции ϵ'' от коэффициента затухания Γ/ω_0 . Кривая построена по формуле (D.16).

Рис. D.4. Зависимость частоты максимума мнимой части диэлектрической функции $\omega_{\epsilon''_{\max}}$ от коэффициента затухания Γ/ω_0 . Кривая построена по формуле (D.16).

Е КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

Введение

Как известно, бозонами называют частицы с целым спином $s = n$, а фермионами — с полуцелым $s = n + 1/2$, где n — целое положительное число, включая нуль. Фундаментальное квантовомеханическое свойство волновой функции системы из нескольких N частиц состоит в том, что для бозонов волновая функция симметрична относительно перестановки любых двух частиц в системе, а для фермионов — антисимметрична. Для двух частиц это правило записывается как

$$\Psi(q_1, q_2) = \Psi(q_2, q_1) \quad (\text{E.1a})$$

для бозонов и

$$\Psi(q_1, q_2) = -\Psi(q_2, q_1) \quad (\text{E.1б})$$

для фермионов. Переменная q_i здесь означает координаты и спин i -ой частицы. Принцип Паули, формальным выражением которых являются равенства (Д.1a,b), допускает заполнение какого-либо одночастичного состояния произвольным числом бозонов (по крайней мере, больше, чем одним) и запрещает заполнение одночастичных состояний более, чем одним фермионом.

Статистическая сумма

Рассмотрим газ из N одинаковых не взаимодействующих частиц в объеме V в условиях термодинамического равновесия при фиксированной температуре T . Возможные одночастичные квантовомеханические состояния будем различать индексом r . Энергия частицы в состоянии r обозначим ϵ_r , а число частиц в этом состоянии как n_r .

Для не взаимодействующих частиц полная энергия газа в состоянии R (с частицами n_r в каждом одночастичном состоянии) есть

$$E_R = \sum_r n_r \epsilon_r, \quad (\text{E.2})$$

где суммирование идет по всем возможным состояниям r . При этом полное число частиц

$$N = \sum_r n_r. \quad (\text{E.3})$$

Чтобы рассчитать термодинамический потенциал, необходимо вычислить статистическую сумму

$$Z = \sum_R \exp(-\beta E_R), \quad (\text{E.4})$$

где $\beta = 1/(kT)$. Здесь суммирование идет по всем микроскопическим состояниям R , т.е. по всем комбинациям n_r , удовлетворяющим (Д.2,3). Вероятность P_S найти

систему в каком-либо состоянии S (в случае канонического ансамбля) определяется выражением

$$P_S = \frac{\exp(-\beta E_R)}{Z}, \quad (\text{E.5})$$

а, следовательно, среднее число частиц n_s в состоянии s равно

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_R n_s \exp(-\beta E_R)}{Z} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s}. \quad (\text{E.6})$$

Заметим, что при этом среднеквадратичная дисперсия $\overline{(\Delta n_s)^2} = \overline{n_s^2} - \bar{n}_s^2 = \bar{n}_s^{\bar{z}} - \bar{n}_s^2$ равна

$$\overline{(\Delta n_s)^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \epsilon_s^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{n}_s}{\partial \epsilon_s}. \quad (\text{E.7})$$

В статистике Бозе–Эйнштейна (для бозонов) частицы принципиально неразличимы. Следовательно, последовательность (n_1, n_2, \dots) однозначно описывает состояние системы. Для фермионов для любого состояния n_r равно либо 0, либо 1, однако в обоих случаях (и для бозонов, и для фермионов) условие (E.3) должно выполняться.

Статистика фотонов

Это особый случай статистики Бозе–Эйнштейна с неопределенным числом частиц. Для его рассмотрения перепишем (E.6) как

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s} n_s \exp(-\beta n_s \epsilon_s) \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} \exp(-\beta (n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots))}{\sum_{n_s} \exp(-\beta n_s \epsilon_s) \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} \exp(-\beta (n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots))}, \quad (\text{E.8})$$

где $\sum^{(s)}$ означает суммирование по всем состояниям за исключением s -го. Для фотонов величина n_r может принимать любое целочисленное значение без ограничений, включая и 0, и следовательно, суммы $\sum^{(s)}$ в числителе и знаменателе (D.8) одинаковы. После соответствующего сокращения и несложных вычислений найдем

$$n_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \ln \left(\sum_{n_s=0}^{\infty} \exp(-\beta n_s \epsilon_s) \right). \quad (\text{E.9})$$

Здесь аргументом логарифма является геометрическая прогрессия с пределом $[1 - \exp(-\beta \epsilon_s)]^{-1}$, что приводит к известному распределению Планка

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\exp(\beta \epsilon_s) - 1}. \quad (\text{E.10})$$

Статистика Ферми–Дирака

В этом случае мы имеем дело с фиксированным числом частиц N . Выделим в сумме (E.6) член $Z_s(M)$

$$Z_s(M) = \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(s)} \exp(-\beta (n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)), \quad (\text{E.11})$$

где M частиц распределены по всем возможным состояниям за исключением s -го ($\sum_r^{(s)} n_r = M$). Ясно, что M равно либо $N - 1$, если $n_s = 1$, либо N , когда $n_s = 0$.

С помощью Z_s можно записать

$$n_s = \frac{1}{\frac{Z_s(N)}{Z_s(N-1)} \exp(\beta \epsilon_s) + 1}. \quad (\text{E.12})$$

Оценим величину $Z_s(N-1)$, используя разложение логарифма

$$\ln Z_s(N - \Delta N) = \ln Z_s(N) - \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N} \bigg|_N \Delta N, \quad (\text{E.13})$$

отсюда

$$Z_s(N - \Delta N) = Z_s(N) \exp(-\gamma_s \Delta N) \quad (\text{E.14})$$

с

$$\gamma_s = \frac{\partial \ln Z_s}{\partial N}. \quad (\text{E.15})$$

Так как в сумме Z_s содержится большое число различных состояний, производную (E.15) можно считать равной

$$\gamma = \frac{\partial \ln Z}{\partial N}, \quad (\text{E.16})$$

что дает

$$\bar{n}_s = \frac{1}{\exp(\gamma + \beta \epsilon_s) + 1}. \quad (\text{E.17})$$

Заметив, что условие (E.3) должно выполняться и для средних значений чисел заполнения, запишем

$$N = \sum_r n_r = \sum_r \frac{1}{\exp(\gamma + \beta \epsilon_r) + 1}, \quad (\text{E.18})$$

откуда можно определить величину γ . Используя определение свободной энергии как $F = -kT \ln Z$, находим, что

$$\gamma = -\frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N} = -\beta \mu, \quad (\text{E.19})$$

где μ — химический потенциал по определению. Это дает функцию распределения для статистики Ферми–Дирака (называемой просто функцией Ферми)

$$n_s = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_s - \mu)) + 1}. \quad (\text{E.20})$$

Кратко обоснуем в заключении справедливость использованного упрощения $\gamma = \gamma_s$. Точное соотношение между этими величинами есть

$$\gamma = \gamma_s - n_s \frac{\partial \gamma}{\partial N}. \quad (\text{E.21})$$

Следовательно, аппроксимация $\gamma = \gamma_s$ справедлива при $n_s \frac{\partial \gamma}{\partial N} \ll \gamma$. Так как $n_s \leq 1$, это означает, что химический потенциал не должен слишком сильно меняться при добавлении в систему одной лишней частицы (или же соответствующего изъятия).

Распределение Бозе–Эйнштейна

Преобразуя формулу (Д.8) с использованием приближения $\gamma = \gamma_s$, можно для конечного числа частиц получить распределение Бозе–Эйнштейна

$$n_s = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_s - \mu)) - 1}. \quad (\text{E.22})$$

В к·р-МЕТОД ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Решения уравнения Шредингера (см. раздел 6.2)

$$H\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (\text{F.1})$$

с периодическим потенциалом решетки $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, где \mathbf{R} — любой вектор прямой решетки, и массой свободного электрона m имеют форму блоховских волн

$$\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (\text{F.2})$$

с периодической функцией Блоха $u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$.

Подставив блоховскую волну (F.2) в уравнение (F.1), для функции Блоха получим

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m}\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}\right)u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(E_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{F.3})$$

Предположим для простоты, что край зоны $E_n(0)$ расположен при $\mathbf{k} = 0$, тогда в его окрестности $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ слагаемое гамильтониана можно рассматривать как возмущение и получить для энергии (в отсутствии вырождения) во втором порядке по \mathbf{k}

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(0) + \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\hbar^2}{2m} \delta_{ij} + \frac{\hbar^2}{m} \sum_{l \neq n} \frac{p_{nl}^i p_{ln}^j}{E_n(0) - E_l(0)} \right) k_i k_j, \quad (\text{F.4})$$

где индекс l пробегает все другие, так называемые отдаленные, зоны. Здесь матричные элементы импульса определены как $p_{nl}^i \langle u_{n0} | p_i | u_{l0} \rangle$ (см. 6.38). Ясно, что коэффициенты при произведении $k_i k_j$ в (F.4) являются компонентами тензора безразмерной обратной эффективной массы (см. (6.4.2))

$$\left(\frac{m}{m^*}\right)_{ij} = \delta_{ij} + \frac{2}{m} \sum_{l \neq n} \frac{p_{nl}^i p_{ln}^j}{E_n(0) - E_l(0)}. \quad (\text{F.5})$$

Для вырожденных зон $p_{n'}$ следует положить равными нулю, если индексы n и n' соответствуют функциям состояний с одинаковыми энергиями. При этом равен нулю и член первого порядка. В теории возмущений Левдина [1483] зоны разделяют на близкие к вырождению или почти вырожденные и отдаленные зоны. Влияние отдаленных зон учитывается как эффективное возмущение

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \sum_{l \neq n} \frac{|l\rangle \langle l|}{E_n(0) - E_l(0)} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}, \quad (\text{F.6})$$

с индексом l , пробегающим все зоны, не принадлежащие к рассматриваемой. При этом дисперсионное соотношение получают диагонализацией гамильтониана (F.3) в вырожденном базисе, считая возмущением (F.6).

Для учета спин-орбитального взаимодействия [540] в гамильтониан вводится дополнительный член

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla U) \mathbf{p}, \quad (\text{F.7})$$

где σ — спиновая матрица Паули, а c — скорость света в вакууме. При этом в уравнении Шредингера для блоховской функции появляются два новых слагаемых

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla U) \mathbf{p} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \left[\mathbf{p} + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla U) \right] \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \\ = \left(E_n(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{F.8})$$

В этом уравнении линейный член по \mathbf{k} снова рассматривается как возмущение. Так как первое спин-орбитальное слагаемое в (F.8) периодически с периодом решетки, его решение при $\mathbf{k} = 0$ все еще остается периодическим, но другим, чем рассмотренное ранее. Если край зоны не вырожден, то оператор импульса в (F.3) просто заменяется на

$$\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla U), \quad (\text{F.9})$$

а дисперсия у края зоны остается параболической. Для вырожденного края зоны влияние спин-орбитального взаимодействия может быть более заметным, в частности, оно приводит к снятию вырождения.

В восьмизонной модели Кейна четыре зоны (нижняя проводимости и три дырочных: легких дырок, тяжелых дырок и отщепленная) учитываются точно, а еще четыре отдаленные зоны — по теории возмущений Левдина. Выбранный базис сначала диагонализируется по спин-орбитальному взаимодействию. Обозначим блоховские функции у краев зон, как $|i \uparrow\rangle$, где индекс $i = s, x, y, z$ указывает на симметрию соответствующих зон. Диагонализующие линейные комбинации этих функций приведены в табл. F.1. При этом запрещенная зона и спин-орбитальное взаимодействие равны

$$E_g = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}, \quad (\text{F.10a})$$

$$\Delta_0 = E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_7}. \quad (\text{F.10б})$$

Таблица F.1

Базисные функции, диагонализующие спин-орбитальное взаимодействие

$ J, m_j\rangle$	Волновая функция	Симметрия
$\left \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$i s \uparrow\rangle$	Γ_6
$\left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$i s \downarrow\rangle$	Γ_6
$\left \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (x + iy) \uparrow\rangle$	Γ_8
$\left \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}} (x + iy) \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} z \uparrow\rangle$	Γ_8
$\left \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{6}} (x - iy) \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} z \downarrow\rangle$	Γ_8
$\left \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (x - iy) \uparrow\rangle$	Γ_8
$\left \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}} (x + iy) \downarrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} z \uparrow\rangle$	Γ_7
$\left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} (x - iy) \uparrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} z \downarrow\rangle$	Γ_7

Матрица Гамильтониана в состояниях базиса (табл. F.1)

$$\begin{bmatrix} k^2 + E_g & 0 & \sqrt{2} Pk_+ & -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_- & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} Pk_z & -\sqrt{\frac{4}{3}} Pk_- \\ 0 & k^2 + E_g & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} Pk_+ & -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & \sqrt{2} Pk_- & \sqrt{\frac{4}{3}} Pk_+ & \sqrt{\frac{1}{3}} Pk_z \\ \sqrt{2} Pk_- & 0 & k^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & \sqrt{\frac{2}{3}} Pk_- & 0 & k^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_+ & -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & 0 & 0 & k^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} Pk_+ & 0 & 0 & 0 & k^2 & 0 & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} Pk_z & \sqrt{\frac{4}{3}} Pk_- & 0 & 0 & 0 & 0 & k^2 - \Delta_0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{4}{3}} Pk_+ & \sqrt{\frac{1}{3}} Pk_z & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k^2 - \Delta_0 \end{bmatrix} \quad (F.11)$$

с энергией, отсчитываемой от потолка валентной зоны в единицах $\hbar^2/(2m)$ и

$$\frac{1}{2} i \hbar P = \langle s | \pi_x | x \rangle = \langle s | \pi_y | y \rangle = \langle s | \pi_z | z \rangle, \quad (F.12a)$$

$$k_{\pm} = k_x \pm i k_y. \quad (F.12b)$$

Включение отдельных зон приводит к перенормировке гамильтониана

$$\begin{bmatrix} Dk^2 + E_g & 0 & \sqrt{2} Pk_+ & -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_- & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} Pk_z & -\sqrt{\frac{4}{3}} Pk_- \\ 0 & Dk^2 + E_g & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} Pk_+ & -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & \sqrt{2} Pk_- & \sqrt{\frac{4}{3}} Pk_+ & \sqrt{\frac{1}{3}} Pk_z \\ \sqrt{2} Pk_- & 0 & H_h & R & S & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} R & -i\sqrt{2} S \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & \sqrt{\frac{2}{3}} Pk_- & R^* & H_1 & 0 & S & \frac{H_h - H_1}{\sqrt{2}i} & i\sqrt{\frac{3}{2}} R \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_+ & -\sqrt{\frac{2}{3}} Pk_z & S^* & 0 & H_1 & -R & -i\sqrt{\frac{3}{2}} R^* & \frac{H_h - H_1}{\sqrt{2}i} \\ 0 & \sqrt{2} Pk_+ & 0 & S^* & -R^* & H_h & -i\sqrt{2} S^* & -\frac{i}{\sqrt{2}} R^* \\ \sqrt{\frac{1}{3}} Pk_z & \sqrt{\frac{4}{3}} Pk_- & -\frac{i}{\sqrt{2}} R^* & -\frac{H_h - H_1}{\sqrt{2}i} & i\sqrt{\frac{3}{2}} R & i\sqrt{2} S & \frac{H_h - H_1}{\sqrt{2}} - \Delta_0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{4}{3}} Pk_+ & \sqrt{\frac{1}{3}} Pk_z & i\sqrt{2} S^* & -i\sqrt{\frac{3}{2}} R^* & -\frac{H_h - H_1}{\sqrt{2}i} & \frac{i}{\sqrt{2}} R & 0 & \frac{H_h - H_1}{\sqrt{2}} - \Delta_0 \end{bmatrix} \quad (F.13)$$

c

$$D = 1 + \frac{2}{m} \sum_{l \neq n} \frac{|\langle s | \pi_x | l \rangle|^2}{E_g - E_l(0)}, \quad (F.14a)$$

$$\gamma_1' = \left[1 + \frac{2}{m} \sum_{l \neq n} \frac{|p_{xl}^x|^2}{E_n(0) - E_l(0)} \right] - \frac{2P^2}{3E_g}, \quad (F.14b)$$

$$\gamma_2' = \left[1 + \frac{2}{m} \sum_{l \neq n} \frac{|p_{xl}^y|^2}{E_n(0) - E_l(0)} \right] - \frac{P^2}{3E_g}, \quad (F.14b)$$

$$\gamma_3' = \left[\frac{2}{m} \sum_{l \neq n} \frac{p_{xl} p_{ly}^* + p_{xl}^* p_{ly}}{E_n(0) - E_l(0)} \right] - \frac{P^2}{3E_g}, \quad (\text{F.14r})$$

$$H_h = (\gamma_1' + \gamma_2') (k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1' - 2\gamma_2') k_z^2, \quad (\text{F.14d})$$

$$H_1 = (\gamma_1' - \gamma_2') (k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1' + 2\gamma_2') k_z^2, \quad (\text{F.14e})$$

$$R = -2\sqrt{3}\gamma_3' k - k_z, \quad (\text{F.14ж})$$

$$S = \sqrt{3}\gamma_2' (k_x^2 - k_y^2) + 2\sqrt{3}\gamma_3' i k_x k_y. \quad (\text{F.14з})$$

Гамильтониан при наличии неоднородных напряжений приведен в [172]. Дырочные зоны отделяются от зоны проводимости при $E_g \rightarrow \infty$ (шестизонная модель [409]). Легкие и тяжелые дырки можно отделить друг от друга, устремляя $\Delta_0 \rightarrow \infty$ (гамильтониан Латтинжера). Для состояний Γ_8 гамильтониан определяется матрицей

$$\begin{bmatrix} H_h & R & S & 0 \\ R^* & H_1 & 0 & S \\ S^* & 0 & H_1 & -R \\ 0 & S^* & -R^* & H_h \end{bmatrix}. \quad (\text{F.15})$$

- (1.D) A. Volsky, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **248**, 135 (1980).
- (2.D) A. Volsky, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **248**, 135 (1980).
- (3.D) A. Volsky, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **248**, 135 (1980).
- (4.D) W. Scherer, *Fortschr. Hochfrequenztech.*, **10**, 1 (1967).
14. W.G. Adams, R.E. Day, *Proc. Roy. Soc. London A*, **28**, 112 (1876).
15. W. Siemens, *On the influence of light upon the conductivity of crystals*, *Phil. Mag.*, **50**(332), 416 (1875).
16. Ch.E. Fritts, *On a new form of Selenium cell, and some electrical discoveries made by its use*, *Am. J. Sci.*, **20**, 458 (1853).
17. E.H. Hall, *Amer. J. Math.*, **2**, 287 (1879).
18. E.H. Hall, *Philos. Mag.*, **9**, 336 (1879).
19. H.A. Rowland, *Philos. Mag.*, **6**, 432 (1880).
20. J.Z. Buchwald, *Centaurus*, **23**, 51-99 (1975).
21. J.Z. Buchwald, *Centaurus*, **23**, 118-62 (1975).
22. J.C. Boer, *Detector for electrical disturbances*, US patent 755, 800, filed 1901, awarded 1904.
23. G.W. Pickard, *Means for receiving intelligence communicated by electric waves*, US patent 238,331, filed 1905, awarded 1906.
24. G.W. Pickard, *Oscillation-receiver*, US patent 805,191, filed 1907, awarded 1906.
25. T. Janssen, *A brief history of semiconductor*, *Phys. Educ.*, **40**, 430 (2005).
26. H.J. Rauter, *A note on carbonium*, *Electron. World*, **18**, 345 (1907).

Г ТЕОРИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ

Теория или приближение эффективной массы (ЕМА), также называемое приближением огибающей функции, широко используется для расчета и анализа электрических свойств носителей заряда в слабо меняющихся (по сравнению с атомными) полях. Главное достоинство этого метода состоит в том, что при его использовании все сложности взаимодействия электрона с периодическим кристаллическим потенциалом как бы запрятаны в один тензор эффективной массы m_{ij}^* . Этот метод широко используется при рассмотрении мелких примесей (раздел 7.5) или квантовых ям (раздел 11.5.1), т. е. систем со слабоменяющимся по масштабу постоянной решетки потенциалом.

Уравнение Шредингера для электрона в периодическом потенциале решетки

$$H_0 \Psi_{nk} = E_n(\mathbf{k}) \Psi_{nk}, \quad (\text{G.1})$$

имеет решением блоховские волны Ψ_{nk} . С учетом возмущения

$$(H_0 + V) \Psi_{nk} = E_n(\mathbf{k}) \Psi_{nk}. \quad (\text{G.2})$$

Согласно теореме Ванье, [734] решения (G.2) можно аппроксимировать решениями другого уравнения

$$[E_n(-i\nabla) + V] \Phi_n = E \Phi_n. \quad (\text{G.3})$$

Здесь для $E_n(-i\nabla)$ используют, как и в приложении F, разложение дисперсии до второго порядка. Функция Φ_n называется огибающей функцией, точная же волновая функция при этом аппроксимируется (в низшем порядке) выражением

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Phi_n(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{n0}(\mathbf{r}). \quad (\text{G.4})$$

Список литературы

1. J.M. Bishop, *How to Win the Nobel Prize* (Harvard University Press, Cambridge, 2003)
2. G. Busch, *Early history of the physics and chemistry of semiconductors — from doubts to fact in a hundred years*. Eur. J. Phys. **10**, 254–264 (1989)
3. K.C. Handel, *Anfänge der Halbleiterforschung und -entwicklung*. Dargestellt an den Biographien von vier deutschen Halbleiterpionieren, PhD thesis, RWTH Aachen (1999)
4. P.R. Morris, *A History of the World Semiconductor Industry*, IEE History of Technology Series, Vol. 12 (Peter Peregrinus Ltd., London, 1990)
5. D. Holbrook, W.M. Cohen, D.A. Hounshell, S. Klepper, The Nature, Sources, and Consequences of Firm Differences in the Early History of the semiconductor Industry. Strat. Mgmt. J. **21**, 1017–1041 (2000)
6. A. Volta, Del modo di render sensibilissima la pi'u debole Elettricit'a sia Naturale, sia Artificiale. Phil. Trans. R. Soc. Lond. **72**, 237–80 (1782) (followed by an English translation of the Method of rendering very sensible the weakest Natural and Artificial Electricity)
7. T.J. Seebeck, *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz*, Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, 265–373 (1822)
8. M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity*, Series IV, (1833), p. 433
9. W. Smith, J. Soc. Tel. Engrs. **2**, 31 (1873), Nature **7** (issue of 20 February 1873), 303 (1873)
10. S. Bidwell, Proc. Phys. Soc. London **7**, 129 (1885)
11. S. Bidwell, Proc. Phys. Soc. London **13**, 552 (1894)
12. F. Braun, Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle, J.C. Poggendorf (ed.), Ann. Phys. Chem. **153**, 556 (1874)
13. W. Schreier, Ferdinand Braun in Leipzig, Zum 150. Geburtstag des Entdeckers des Halbleitereffektes und des Erfinders der Kathodenstrahlrohre, NTM Zeitschrift für Geschichte der Wissenschaften, Technik und Medizin **8**, 201–08 (2000)
14. W.G. Adams, R.E. Day, Proc. Roy. Soc. London A **25**, 113 (1876)
15. W. Siemens, On the influence of light upon the conductivity of crystalline Selenium. Phil. Mag. **50**(332), 416 (1875)
16. Ch.E. Fritts, On a new form of Selenium cell, and some electrical discoveries made by its use. Am. J. Sci. **26**, 465 (1883)
17. E.H. Hall, Amer. J. Math. **2**, 287 (1879)
18. E.H. Hall, Philos. Mag. **9**, 225 (1879)
19. H.A. Rowland, Philos. Mag. **9**, 432 (1880)
20. J.Z. Buchwald, Centaurus **23**, 51–99 (1979)
21. J.Z. Buchwald, Centaurus **23**, 118–62 (1979)
22. J.C. Bose, Detector for electrical disturbances, US patent 755, 860, filed 1901, awarded 1904
23. G.W. Pickard, Means for receiving intelligence communicated by electric waves, US patent 836,531, filed 1906, awarded 1906
24. G.W. Pickard, Oscillation-receiver, US patent 888,191, filed 1907, awarded 1908
25. T. Jenkins, A brief history of semiconductors. Phys. Educat. **40**, 430 (2005)
26. H.J. Round, A note on carborundum. Electron. World **19**, 309 (1907)

27. K. Badeker, Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen, *Ann. Physik* **327**, 749–66 (1907), Habilitationsschrift, Universität Leipzig
28. W. Kaiser, *Centaurus* **22**, 187 (1979)
29. J. Weiss, Experimentelle Beiträge zur Elektronentheorie aus dem Gebiet der Thermoelektrizität, PhD Thesis, Albert-Ludwigs Universität Freiburg i.Br., 1910
30. J. Königsberger, J. Weiss, *Ann. Physik* **35**, 1 (1911)
31. Th. Thomas, *New Scientist* (issue of March 29 1997), p. 55 (1997)
32. C. Kleint, *Progr. Surf. Sci.* **57**, 253–327 (1998)
33. J.E. Lilienfeld, Method and apparatus controlling electric currents, US patent 1,745,175, filed 1926, awarded 1930
34. J.E. Lilienfeld, Device for controlling electric current, US patent 1,900,018, filed 1928, awarded 1933
35. J.E. Lilienfeld, Amplifier for electric currents, US patent 1,877,140, filed 1928, awarded 1932
36. A. Schleede, H. Buggisch, Untersuchungen am Bleiglanz- und Pyritdetektor, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **161**, 85–107 (1927)
37. E. Körner, Über die Darstellungsmethoden und die Lumineszenzfähigkeit reinsten Zinksulfids und Zinkoxydes, PhD Thesis, Universität Greifswald, 1930
38. A. Schleede, Über den Strukturellen Bau der Leuchtzentren in den Zink und Cadmium-Sulfid-Leuchtstoffen, *Chem. Ber.* **90**, 1162–75 (1957)
39. F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Phys.* **52**, 555–60 (1928)
40. R. Peierls, Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte, *Zeitschr. f. Physik* **53**, 255–66 (1929)
41. R.E. Peierls, Zur Theorie des Hall-Effekts. *Phys. Z.* **30**, 273–74 (1929)
42. W. Heisenberg, Zum Paulischen Ausschließungsprinzip. *Ann. Physik* **402**, 888–904 (1931)
43. R. de L. Kronig, W.G. Penney, *Proc. Roy. Soc. London A* **130**, 499 (1931)
44. A.H. Wilson, The theory of electronic semiconductors. *Proc. Roy. Soc. London A* **133**, 458 (1931)
45. C. Zener, *Proc. Roy. Soc. London A* **130**, 499 (1931)
46. C. Wagner, Theorie der geordneten Mischphasen. *Z. Phys. Chem. B* **22**, 181–94 (1933)
47. H.H. von Baumbach, C. Wagner, Die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd und Cadmiumoxyd. *Z. Phys. Chem. B* **22**, 199–211 (1933)
48. J. Frenkel, *Phys. Z. Sowjetunion* **9**, 158 (1936)
49. B.I. Davydov, *Dokl. Acad. Nauk SSSR (C.R. Acad. Sci. USSR)* **20**, 283 (1938)
50. W. Schottky, *Naturwissenschaften* **26**, 843 (1938)
51. N.F. Mott, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **34**, 568 (1938)
52. R. Hilsch, R.W. Pohl, Steuerung von Elektronenströmen mit einem Dreielektrodenkristall und ein Modell einer Sperrschicht. *Z. Phys.* **111**, 399–408 (1938)
53. R.S. Ohl, Light-sensitive electric device, US patent 2,402,662, filed 1941, awarded 1946
54. J.H. Scaff, The role of metallurgy in the technology of electronic materials. *Metall. Transact.* **1**, 561–73 (1970)
55. M. Riordan, L. Hodgeson, The origins of the pn junction. *IEEE Spectrum*. **34**, 46 (1997)
56. R.S. Ohl, Alternating current rectifier, US patent 2,402,661, filed 1941, awarded 1946
57. K. Clusius, E. Holz, H. Welker, Elektrische Gleichrichteranordnung mit Germanium als Halbleiter und Verfahren zur Herstellung von Germanium für eine solche Gleichrichteranordnung, German patent DBP 966 387, 21g, 11/02 (1942)
58. H. Welker, Halbleiteranordnung zur kapazitiven Steuerung von Strömen in einem Halbleiterkristall, German patent DBP 980 084, 21g, 11/02 (1945)
59. J. Bardeen, W.H. Brattain, Three-electrode circuit element utilizing semiconductor materials, US patent 2,524,035, filed 1948, awarded 1950

60. M. Riordan, L. Hoddeson, C. Herring, The invention of the transistor. *Rev. Mod. Phys.* **71**, S336–S345 (1999)
61. J. Bardeen, W.H. Brattain, Physical principles involved in transistor action. *Phys. Rev.* **75**, 1208 (1949)
62. J. Bardeen, W.H. Brattain, The transistor, a semiconductor triode. *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948)
63. W.F. Brinkman, D.E. Haggan, W.W. Troutman, *IEEE J. Solid-State Circ.* SC-32, 1858–65 (1997)
64. W.B. Shockley, Circuit Element Utilizing Semiconductor Material, US patent 2,569,347, filed 1948, awarded 1951
65. H. Welker, Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterkristalls mit Zonen verschiedenen Leitungstyps bei A III – B V - Verbindungen, German patent DBP 976 709, 21g, 11/02 (1952)
66. H. Welker, Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterkristalls aus einer A III – B V - Verbindung mit Zonen verschiedenen Leitungstyps, German patent DBP 976 791, 12c, 2 (1952)
67. H. Welker, Semiconductor devices and methods of their manufacture, US patent 2,798,989, filed 1952, awarded 1957
68. H. Welker, *Z. Naturf.* 7a, 744 (1952)
69. W. Shockley, A unipolar «field-effect» transistor. *Proc. IRE* **40**, 1365–76 (1952)
70. G.C. Dacey, I.M. Ross, Unipolar «field-effect» transistor. *Proc. IRE* **41**, 970 (1953)
71. D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954)
72. J.S. Kilby, Miniaturized electronic circuits, US patent 3,138,743, filed 1959, awarded 1964
73. R.N. Noyce, Semiconductor device-and-lead structure, US patent 2,981,877, filed 1959, awarded 1961
74. A.N. Saxena, *Invention of Integrated Circuits — Untold Important Facts* (World Scientific, Singapore, 2009)
75. J.A. Hoerni, Method of manufacturing semiconductor devices, US patent 3,025,589, filed 1959, awarded 1962
76. J.A. Hoerni, Semiconductor device, US patent 3,064,167, filed 1959, awarded 1962
77. J.A. Hoerni, Planar silicon diodes and transistors. *IRE Trans. Electron Devices*, Mar. 8, p. 178 (1961); also presented at Professional Group on Electron Devices Meeting, Washington, D.C., Oct. 1960
78. M. Riordan, The silicon dioxide solution: how physicist Jean Hoerni built the bridge from the transistor to the integrated circuit. *IEEE Spectrum*, 50–6 (Dec. 2007)
79. G. Mortenson, D.O. Relin, *Three Cups of Tea* (Penguin, New York, 2006)
80. D. Kahng, M.M. Atalla, Silicon-silicon dioxide field induced surface device, IRE Solid-State Device Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, PA, 1960
81. D. Kahng, Electric field controlled semiconductor device, US patent 3,102,230, filed 1960, awarded 1963
82. R.N. Hall, G.E. Fenner, J.D. Kingsley, T.J. Soltys, R.O. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 366 (1962)
83. M.I. Nathan, W.P. Dumke, G. Burns, F.H. Dill Jr., G. Lasher, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 62 (1962)
84. N. Holonyak, S.F. Bevacqua, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 82 (1962)
85. Zh.I. Alferov, R.F. Kasarinov, Inventor's Certificate No. 181737 [in Russian], Application No. 950840 (1963)
86. H. Kroemer, *Proc. IEEE* **51**, 1782 (1963)
87. J.B. Gunn, *Solid State Commun.* **1**, 88 (1963)
88. Zh.I. Alferov, V.I. Korol'kov, V.I. Maslov, A.V. Litina M.K. Krukan, A.A. Yakovenko, *Fizika i Tekn. Poluprovodn.* **1**, 260 (1967)
89. C.A. Mead, *Proc. IEEE* **54**, 307 (1966)

90. W.W. Hooper, W.I. Lehrer, Proc. IEEE **55**, 1237 (1967)
91. Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, E.L. Portnoi, M.K. Trukan, Fizika i. Tekn. Poluprovodn. **3**, 1328 (1969)
92. I. Hayashi, IEEE Trans. Electron Devices ED-31, 1630 (1969)
93. R.A. Logan, H.G. White, W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. **13**, 139 (1968)
94. R.M. Potter, J.M. Blank, A. Addamiano, J. Appl. Phys. **40**, 2253 (1969)
95. R.S. Pengelly, J.A. Turner, Electr. Lett. **12**, 251 (1976)
96. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L797 (1995)
97. M. Dayah, www.dayah.com
98. N. Bernstein, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, N.I. Papanicolaou, M.Z. Bazant, E. Kaxiras, Phys. Rev. B **62**, 4477 (2000)
99. P. Evers, Die wundersame Welt der Atomis: 10 Jahre in den Physikalischen Blättern (Wiley-VCH, Weinheim, 2002)
100. M.T. Yin, M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **45**, 1004 (1980)
101. J. Bardeen, W. Shockley, Phys. Rev. **80**, 72 (1950)
102. G.E. Kimball, J. Chem. Phys. **3**, 560 (1935)
103. Royston M. Roberts, *Serendipidty, Accidental Discoveries in Science* (John Wiley & Sons, New York, 1989), pp. 75–81
104. H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, Phys. Rev. B **33**, 8629 (1986)
105. T. Soma, T. Umenai, Phys. Stat. Sol. (b) **78**, 229 (1976)
106. J.C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic Press, New York, 1973)
107. J.A. Van Vechten, Phys. Rev. **182**, 891 (1969)
108. J.C. Phillips, J.A. Van Vechten, Phys. Rev. Lett. **22**, 705 (1969)
109. H.B. Callen, Phys. Rev. **76**, 1394 (1949)
110. J.C. Phillips, J.A. Van Vechten, Phys. Rev. Lett. **23**, 1115 (1969)
111. S. Takeuchi, K. Suzuki, Phys. Stat. Sol. (A) **171**, 99 (1999)
112. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, *Group Theory, Application to the Physics of Condensed Matter* (Springer, Berlin, 2008)
113. G. Burns, A.M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists* (Academic Press, San Diego, 1990)
114. B. Kramer, Electronic properties of amorphous solids. Adv. Solid State Phys. (Festkorperprobleme) **12**, 133 (1972)
115. R.E. Proano, D.G. Ast, J. Appl. Phys. **66**, 2189 (1989)
116. M.H. Brodsky (ed.), *Amorphous Semiconductors*. Topics in Applied Physics, vol 36 (Springer, Berlin, 1979)
117. A.J. Haq, P.R. Munroe, J. Mater. Res. **24**, 1967 (2009)
118. G.A. Busch, R. Kern, Semiconducting properties of gray tin. Solid State Phys. **11**, 1 (1960)
119. J.R. Chelikowski, Phys. Rev. B **34**, 5295 (1986)
120. J.M. Besson, J.P. Itié, A. Polian, G. Weill, J.L. Mansot, J. Gonzalez, Phys. Rev. B **44**, 4214 (1991)
121. P. Lawaetz, Phys. Rev. B **5**, 4039 (1972)
122. R.F. Davis, M.S. Shur, *GaN-based Materials and Devices: Growth, Fabrication, Characterization & Performance* (World Scientific, Singapore, 2004)
123. C. Jaggadish, S.J. Pearton (eds.), *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications* (Elsevier, Amsterdam, 2006)
124. M. Shur, S. Rumyantsev, M. Levinshtein (eds.), *SiC Materials And Devices* (World Scientific, Singapore, 2006)
125. S. Siebentritt, U. Rau (eds.), *Wide-Gap Chalcopyrites* (Springer, Berlin, 2006)
126. J.L. Shay, J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrites* (Pergamon, Oxford, 1975)
127. A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **50**, 164 (1987)
128. J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B **29**, 1882 (1984)

129. J.E. Jaffe, R.A. Bachorz, M. Gutowski, Phys. Rev. B **72**, 144107 (2005)
130. P. Duwez, F.H. Brown, Jr., F. Odell, J. Electrochem. Soc. **98**, 356 (1951)
131. R. Ruh, K.S. Mazdiyasi, P.G. Valentine, H.O. Bielstein, J. Am. Ceram. Soc. **67**, C-190 (1984)
132. X. Nie, S.-H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. Lett. **88**, 066405 (2002)
133. C.Y. Yang, Z.R. Huang, W.H. Yang, Y.Q. Zhou, K.K. Fung, Acta Cryst. A **47**, 703 (1991)
134. A. Guivarc'h, R. Guérin, J. Caulet, A. Poudoulec, J. Appl. Phys. **66**, 2129 (1989)
135. S. Yoshioka, H. Hayashi, A. Kuwabara, F. Oba, K. Matsunaga, I. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 346211 (2007)
136. H.F. Liu, S.W. Wong, S.J. Chua, E-MRS 2008 (Straßburg), Symp. G, P2.1 (2008)
137. K.-W. Park, Y.-H. Yun, S.-C. Choi, Solid State Ionics **177**, 1875 (2006)
138. T. Maitra, R. Valentí, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 7417 (2005)
139. E.S. Dana, W.E. Ford, *A Textbook of Mineralogy with an Extended Treatise on Crystallography and Physical Mineralogy* (JohnWiley & Sons, New York, 1932)
140. W. Borchardt-Ott, *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, 7th edn. (Springer, Berlin, 2008)
141. W. Borchardt-Ott, R.O. Gould, *Crystallography*, 2nd edn. (Springer, Berlin, 2004)
142. Th. Hahn (ed.), *International Tables for Crystallography. Volume a: Space Group Symmetry: A*, 5th edn. (Springer, Dordrecht, 2002)
143. cst-www.nrl.navy.mil/lattice
144. P.F. Fewster, *X-Ray Scattering from Semiconductors* (Imperial College Press, London, 2003)
145. Th. Hoche, private communication (2008)
146. Y. Lifshitz, X.F. Duan, N.G. Shang, Q. Li, L.Wan, I. Bello, S.T. Lee, Nature **412**, 404 (2001)
147. M.J. Kozielski, J. Cryst. Growth **30**, 86 (1975)
148. K.-J. Chao, Ch.-K. Shih, D.W. Gotthold, B.G. Streeman, Phys. Rev. Lett. **79**, 4822 (1997)
149. J.F. Zheng, J.D. Walker, M.B. Salmeron, E.R. Weber, Phys. Rev. Lett. **72**, 2414 (1994)
150. C. Bundesmann, M. Schubert, D. Spemann, A. Rahm, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. **85**, 905 (2004)
151. M.M. Kreitman, D.L. Barnett, J. Chem. Phys. **43**, 364 (1965)
152. O. Okada, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 391 (1980)
153. S.-H. Wei, L.G. Ferreira, A. Zunger, Phys. Rev. B **41**, 8240 (1990)
154. I.-H. Ho, G.B. Stringfellow, Appl. Phys. Lett. **69**, 2701 (1996)
155. J.C. Mikkelsen Jr., J.B. Boyce, Phys. Rev. Lett. **49**, 1412 (1982)
156. J.C. Mikkelsen Jr., J.B. Boyce, Phys. Rev. B **28**, 7130 (1983)
157. A. Zunger, S. Mahajan, Atomic Ordering and Phase Separation in III-V Alloys in *Handbook of Semiconductors*, vol. 3 (Elsevier, Amsterdam, 1994), pp. 1399-513
158. O. Ambacher, M. Eickhoff, A. Link, M. Hermann, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, Y. Smorchkova, J. Speck, U. Mishra, W. Schaff, V. Tilak, L.F. Eastman, Phys. Stat. Sol. (C) **0**, 1878 (2003)
159. H.S. Lee, J.Y. Lee, T.W. Kim, D.U. Lee, D.C. Choo, H.L. Park, Appl. Phys. Lett. **79**, 1637 (2001)
160. C. Domke, Ph. Ebert, M. Heinrich, K. Urban, Phys. Rev. Lett. **54**, 10288 (1996)
161. Ph. Ebert, X. Chen, M. Heinrich, M. Simon, K. Urban, M.G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **76**, 2089 (1996)
162. R.M. Feenstra, J.M. Woodall, G.D. Pettit, Phys. Rev. Lett. **71**, 1176 (1993)
163. R.B. Capaz, K. Cho, J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **75**, 1811 (1995)
164. R. Jones, A. Carvalho, J.P. Goss, P.R. Briddon, Mat. Sci. Engin. B **159**, 112 (2008)
165. S.J. Clark, Complex structure in tetrahedral semiconductors, PhD Thesis, University of Edinburgh, 1994

166. M. Lannoo, J. Bourgoin, *Point Defects in Semiconductors I* (Springer, Berlin, 1981)
167. S. Lee, G.S. Hwang, Phys. Rev. B **78**, 125310 (2008)
168. H. Bracht, N.A. Stolwijk, H. Mehrer, Phys. Rev. B **52**, 16542 (1995)
169. V. Ranki, K. Saarinen, Phys. Rev. Lett. **93**, 255502 (2004)
170. J. Gebauer, M. Lausmann, F. Redmann, R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, E.R. Weber, Ph. Ebert, Phys. Rev. B **67**, 235207 (2003)
171. F. Morehead, N. Stolwijk, W. Meyberg, U. Gosele, Appl. Phys. Lett. **42**, 690 (1983)
172. S. Dannefaer, P. Mascher, D. Kerr, Phys. Rev. Lett. **56**, 2195 (1986)
173. P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer, Rev. Mod. Phys. **61**, 289–384 (1989)
174. P. Pichler, *Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon* (Springer, Berlin, 2004)
175. G.D. Watkins, J. Appl. Phys. **103**, 106106 (2008)
176. Y. Shimizu, M. Uematsu, K.M. Itoh, Phys. Rev. Lett. **98**, 095901 (2007)
177. C.S. Nichols, C.G. Van der Walle, S.T. Pantelides, Phys. Rev. B **40**, 5484 (1989)
178. A. Ural, P.B. Griffin, J.D. Plummer, J. Appl. Phys. **85**, 6440 (1999)
179. J.-W. Jeong, A. Oshiyama, Phys. Rev. B **64**, 235204 (2001)
180. W. Windl, Appl. Phys. Lett. **92**, 202104 (2008)
181. K.-S. Yoon, C.-O. Wang, J.-H. Yoo, T. Won, J. Korean Phys. Soc. **48**, 535 (2006)
182. X.-Y. Liu, W. Windl, K.M. Beardmore, M.P. Masquelier, Appl. Phys. Lett. **82**, 1839 (2003)
183. L. Rayleigh, Philos. Mag. **4**, 521 (1902)
184. C.H. Li, J. Phys. D: Appl. Phys. **7**, 155 (1974)
185. W. Zulehner, Metrologia **31**, 255 (1994)
186. I. Yonenaga, T. Ayuzawa, J. Cryst. Growth **297**, 14 (2006)
187. W.G. Pfann, Techniques of zone melting and crystal growing. Solid State Phys. **4**, 423 (1957)
188. W.C. O'Mara, R.B. Herring, L.P. Hunt (eds.), *Handbook of Semiconductor Silicon Technology* (Noyes, Berkshire, 1990)
189. J.J. Dowd, R.L. Rouse, Proc. Phys. Soc. B **66**, 60 (1953)
190. W.W. Tyler, R. Newman, H.H. Woodbury, Phys. Rev. **98**, 461 (1955)
191. W.C. Dunlap, Jr., Phys. Rev. **97**, 614 (1955)
192. Landolt-Börnstein, in *New Series, Semiconductors*, ed. by O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17 (Springer, Berlin, 1982)
193. M. Nastasi, J.W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials* (Springer, Berlin, 2006)
194. A. Benninghoven, F.G. Rudenauer, H.W. Werner (eds.), *Secondary Ion Mass Spectrometry* (John Wiley & Sons, New York, 1987)
195. S. Uppal, A.F.W. Willoughby, J.M. Bonar, A.G.R. Evans, N.E.B. Cowern, R. Morris, M.G. Dowsett, J. Appl. Phys. **90**, 4293 (2001)
196. R.F. Lever, K.W. Brannon, J. Appl. Phys. **69**, 6369 (1991)
197. www.srim.org
198. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, *SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter* (Lulu Press, Morrisville, 2006)
199. K. Kimura, Y. Oota, K. Nakajima, T.H. Buyuklimanli, Curr. Appl. Phys. **3**, 9 (2003)
200. R. Wittmann, Miniaturization Problems in CMOS Technology: Investigation of Doping Profiles and Reliability, PhD Thesis, TU Wien, 2007
201. J. Yokota, J. Phys. Soc. Jpn. **19**, 1487 (1964)
202. J.A. Verges, D. Glotzel, M. Cardona, O.K. Andersen, Phys. Stat. Sol. (B) **113**, 519 (1982)
203. M. Cardona, N.E. Christensen, Phys. Rev. B **35**, 6182 (1987)
204. D.A.W. Soares, C.A. Pimentel, J. Appl. Cryst. **16**, 486 (1983)
205. H.R. Vydyanath, J.S. Lorenzo, F.A. Kroger, J. Appl. Phys. **49**, 5928 (1978)

206. P. Deak, A. Gali, A. Solymos, A. Buruzs, Th. Fraunheim, J. Phys.: Condens. Matter **17**, S2141–2153 (2005) and references therein
207. B.P. Uberuaga, G. Henkelman, H. Jonsson, S.T. Dunham, W. Windl, R. Stumpf, Phys. Stat. Sol. (B) **233**, 24 (2002)
208. M.J. Caturla, M.D. Johnson, T.D. de la Rubia, Appl. Phys. Lett. **72**, 2736 (1998)
209. F.A. Trumbore, Bell Syst. Tech. J. **39**, 205–33 (1960)
210. V.E. Borisenko, S.G. Yudin, Phys. Stat. Sol. (A) **101**, 123 (1987)
211. J. Adey, R. Jones, P.R. Briddon, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 9117 (2004)
212. S. Fischler, J. Appl. Phys. **33**, 1615 (1962)
213. F.S. Shishiyanu, V.G. Gheorghiu, S.K. Palazov, Phys. Stat. Sol. (A) **40**, 29 (1977)
214. M. Luysberg, R. Gobel, H. Janning, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2305 (1984)
215. N.A. Smith, I.R. Harris, B. Cockayne, W.R. MacEwan, J. Cryst. Growth **68**, 517 (1984)
216. J.P. Hirth, A brief history of dislocation theory. Metall. Mat. Transact. A **16**, 2085–90 (1985)
217. S. Kret, Pawel D-luzewski, Piotr D-luzewski, J.-Y. Laval, Philos. Mag. **83**, 231 (2003). Also at info.ifpan.edu.pl/SL-l/sl14sub/dysl.htm
218. A.R. Smith, V. Ramachandran, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, J.E. Northrup, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1641 (1998)
219. S.N.G. Chu, W.T. Tsang, T.H. Chiu, A.T. Macrander, J. Appl. Phys. **66**, 521 (1989)
220. J.G. Grabmaier, C.B. Watson, Phys. Stat. Sol. **32**, K13 (1969)
221. M. Horn-von Hoegen, F.K. LeGoues, M. Copel, M.C. Reuter, R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **67**, 1130 (1991)
222. R.B. Heimann, *Auflösung von Kristallen* (Springer, Wien, 1975)
223. K. Sato, M. Shikida, T. Yamashiro, K. Asaumi, Y. Iriye, M. Yamamoto, Sens. Actuat. **73**, 131 (1999)
224. A.F. Bogenschütz, *Ätzpraxis für Halbleiter* (Carl Hanser, München, 1967) (in German)
225. K. Ishida, H. Kawano, Phys. Stat. Sol. (A) **98**, 175 (1986)
226. J.L. Weyher, J. van de Ven, J. Cryst. Growth **78**, 191–217 (1986)
227. M. Kohler, *Etching in Microsystem Technology* (Wiley-VCH, Weinheim, 1999)
228. J. Frühauf, *Shape and Functional Elements of the Bulk Silicon Microtechnique: A Manual of Wet-Etched Silicon Structures* (Springer, Berlin, 2005)
229. D.M. Manos, D.L. Flamm (eds.), *Plasma Etching: An Introduction* (Academic Press, San Diego, 1988)
230. G.S. May, C.J. Spanos, *Fundamentals of Semiconductor Manufacturing and Process Control* (John Wiley & Sons, Hoboken, 2006)
231. J.W. Coburn, *Plasma etching and reactive ion etching: Fundamentals and Applications*. American Vacuum Society Monograph Series (AVS, New York, 1982)
232. V. Smaminathan, A.S. Jordan, Dislocations in III/V compounds, Semicond. Semimet. **38**, 294 (1993)
233. T. Kamejima, J. Matsui, Y. Seki, H. Watanabe, J. Appl. Phys. **50**, 3312 (1979)
234. L. Wang, W. Jie, Y. Yang, G. Xu, L. Fu, J. Cryst. Growth **310**, 2810 (2008)
235. S. Mader, A.E. Blakeslee, Appl. Phys. Lett. **25**, 365 (1974)
236. M. Sato, K. Sumino, K. Hiraga, Phys. Stat. Sol. (A) **68**, 567 (1981)
237. D.J.H. Cockayne, P.B. Hirsch, V. Vitek, Philos. Mag. **31**, 105 (1975)
238. D. Gerthsen, C.B. Carter, Phys. Stat. Sol. (A) **136**, 29 (1993)
239. P. Pirouz, D.J.H. Cockayne, N. Shimada, P. Hirsch, A.R. Lang, Proc. Roy. Soc. London A **386**, 241 (1983)
240. H. Gottschalk, G. Patzer, H. Alexander, Phys. Stat. Sol. (A) **45**, 207 (1978)
241. S. Takeuchi, K. Suzuki, K. Maeda, Philos. Mag. A **50**, 171 (1984)
242. NREL, www.nrel.gov/measurements/trans.html

243. Z. Liliental-Weber, H. Sohn, J. Washburn, Structural defects in epitaxial III/V layers, *Semicond. Semimet.* **38**, 397 (1993)
244. Y. Hao, G. Meng, Zh.L. Wang, Ch. Ye, L. Zhang, *Nano Lett.* **6**, 1650 (2006)
245. S. Amelinckx, W. Dekeyser, The structure and properties of grain boundaries. *Solid State Phys.* **8**, 325 (1959)
246. C.R.M. Grovenor, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 4079–119 (1985)
247. C. Fontaine, D.A. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 153 (1982)
248. H. Sawada, H. Ichinose, M. Kohyama, *J. Electron Microsc.* **51**, 353 (2002)
249. F.L. Vogel, W.G. Pfann, H.E. Corey, E.E. Thomas, *Phys. Rev.* **90**, 489 (1953)
250. H. Foll, www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def/en/index.html
251. H. Foll, D. Ast, *Philos. Mag. A* **40**, 589 (1979)
252. F. Wolf, W. Mader, *Optik* **110**, Suppl. 8 (1999)
253. M. Grundmann, A. Krost, D. Bimberg, *J. Cryst. Growth* **107**, 494 (1991)
254. W. Mader, private communication (2006)
255. G.P. Srivastava, *The Physics of Phonons* (Taylor & Francis, New York, 1990)
256. J.L.T. Waugh, G. Dolling, *Phys. Rev.* **132**, 2410 (1963)
257. S. Bağcı, S. Duman, H.M. Tutüncü, G.P. Srivastava, G. Ugur, *Diamond Relat. Mater.* **15**, 1161 (2006)
258. E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, *Phys. Rev. B* **49**, 7115 (1994)
259. A. Gobel, T. Ruf, A. Fischer, K. Eberl, M. Cardona, J.P. Silveira, F. Briones, *Phys. Rev. B* **59**, 12612 (1999)
260. M. Schubert, Universität Leipzig, private communication (2006)
261. A.S. Barker, A.J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.* **47**, Suppl. No. 2, S1 (1975)
262. R.C. Newman, *Semicond. Semimet.* **38**, 118 (1993)
263. M. Stavola, *Semicond. Semimet. B* **51**, 153 (1999)
264. M.D. McCluskey, *J. Appl. Phys.* **87**, 3593 (2000)
265. L. Hoffmann, J.C. Bach, B. Bech Nielsen, P. Leary, R. Jones, S. Oberg, *Phys. Rev. B* **55**, 11167 (1997)
266. F. Thompson, R.C. Newman, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 3249 (1971)
267. M. Vandevyver, D.N. Talwar, *Phys. Rev. B* **21**, 3405 (1980)
268. I.F. Chang, S.S. Mitra, *Phys. Rev.* **172**, 924 (1968)
269. L.I. Deych, A. Yamilov, A.A. Lisyansky, *Phys. Rev. B* **62**, 6301 (2000)
270. M. Born, I. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon Press, Oxford, 1960)
271. H.M. Kayaga, T. Soma, *Phys. Stat. Sol. (B)* **129**, K5 (1985)
272. A.S. Saada, *Elasticity, Theory and Applications* (Pergamon, New York, 1974)
273. P.N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966)
274. A.-B. Chen, A. Sher, W.T. Yost, *Semicond. Semimet.* **37**, 1 (1992)
275. R.S. Lakes, *Science* **235**, 1038 (1987)
276. K.E. Evans, M.A. Nkansah, I.J. Hutchinson, S.C. Rogers, *Nature* **353**, 124 (1991)
277. R.H. Baughman, *Nature* **425**, 667 (2003)
278. R. Gatt, J.N. Grima, *Phys. Stat. Sol. RRL* **2**, 236 (2008)
279. R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **6**, 4546 (1972)
280. K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996)
281. R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **1**, 4005 (1970)
282. Ch.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **39**, 1871 (1989)
283. J.D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc. London A* **241**, 376 (1957)
284. A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory, *J. Appl. Phys.* **79**, 3343 (1996)
285. L.E. McNeil, M. Grimsditch, R.H. French, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 1132 (1993)
286. C.F. Cline, H.L. Dunegan, G.W. Henderson, *J. Appl. Phys.* **38**, 1944 (1967)
287. G. Carlotti, D. Fioretto, G. Socino, E. Verona, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 9147 (1995)

288. M. Grundmann, O. Stier, D. Bimberg, Phys. Rev. B **52**, 11969 (1995)
289. L.B. Freund, J.A. Floro, E. Chason, Appl. Phys. Lett. **74**, 1987 (1999)
290. M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. **83**, 2444 (2003)
291. G.G. Stoney, Proc. R. Soc. London, Ser. A **82**, 172 (1909)
292. R. Beresford, J. Yin, K. Tetz, E. Chason, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1431 (2000)
293. V.Y. Prinz, V.A. Seleznev, A.K. Gutakovsky, *Proc. 24th Int. Conf. Semicond. Physics, Jerusalem, Israel*, World Scientific, Singapore, 1998, Th3-D5
294. B. Schmidt, Calc. Var. **30**, 477 (2007)
295. J. Zang, F. Liu, Appl. Phys. Lett. **92**, 021905 (2008)
296. O.G. Schmidt, N. Schmarje, C. Deneke, C. Müller, N.-Y. Jin-Phillipp, Adv. Mater. **13**, 756 (2001)
297. S. Mendach, University of Hamburg, private communication (2006)
298. J.C. Bean, L.C. Feldman, A.T. Fiory, S. Nakahara, I.K. Robinson, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 436 (1984)
299. R. Hull, J.C. Bean, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2580 (1989)
300. J.W. Matthews, A.E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974)
301. R. People, J.C. Bean, Appl. Phys. Lett. **47**, 322 (1985)
302. F.C. Frank, J. van der Merwe, Proc. R. Soc. A **198**, 216 (1949); *ibid* **198**, 2205
303. J.H. van der Merwe, J. Appl. Phys. **34**, 123 (1962)
304. J.R. Willis, S.C. Jain, R. Bullough, Philos. Mag. A **62**, 115 (1990)
305. B.W. Dodson, J.Y. Tsao, Appl. Phys. Lett. **51**, 1325 (1987)
306. E. Kasper, H.J. Herzog, H. Kibbel, Appl. Phys. **8**, 199 (1975)
307. K.L. Kavanagh, M.A. Capano, L.W. Hobbs, J.C. Barbour, P.M.J. Marée, W. Schaff, J.W. Mayer, D. Pettit, J.M. Woodall, J.A. Stroschio, R.M. Feenstra, J. Appl. Phys. **64**, 4843 (1988)
308. M. Grundmann, U. Lienert, D. Bimberg, A. Fischer-Colbrie, J.N. Miller, Appl. Phys. Lett. **55**, 1765 (1989)
309. P. Quadbeck, Ph. Ebert, K. Urban, J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, Appl. Phys. Lett. **76**, 300 (2000)
310. Ch. Kittel, *Quantum Theory of Solids* (John Wiley & Sons, New York, 1963)
311. J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen, Phys. Rev. B **14**, 556 (1976)
312. R. Dalven, Electronic structure of PbS, PbSe, and PbTe. Solid State Phys. **28**, 179 (1973)
313. J.E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B **28**, 5822 (1983)
314. S. Limpijumnong, S.N. Raskkeev, W.R.L. Lambrecht, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G6.11 (1999)
315. R. Ahuja, O. Eriksson, B. Johansson, J. Appl. Phys. **90**, 1854 (2001)
316. J.E. Bernard, A. Zunger, Phys. Rev. B **26**, 3199 (1987)
317. E.W. Williams, V. Rehn, Phys. Rev. **172**, 798 (1968)
318. K.-R. Schulze, H. Neumann, K. Unger, Phys. Stat. Sol. (B) **75**, 493 (1976)
319. B. Kramer, Phys. Stat. Sol. **41**, 649 (1970)
320. R. Braunstein, A.R. Moore, F. Herman, Phys. Rev. **109**, 695 (1958)
321. D.J. Wolford, W.Y. Hsu, J.D. Dow, B.G. Streetman, J. Lumin. **18/19**, 863 (1978)
322. R. Schmidt, B. Rheinlander, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, J. Lenzner, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. **82**, 2260 (2003)
323. R. Schmidt-Grund, A. Carstens, B. Rheinlander, D. Spemann, H. Hochmut, G. Zimmermann, M. Lorenz, M. Grundmann, C.M. Herzinger, M. Schubert, J. Appl. Phys. **99**, 123701 (2006)
324. S. Larach, R.E. Shrader, C.F. Stocker, Phys. Rev. **108**, 587 (1957)
325. S. Merita, T. Kramer, B. Mogwitz, B. Franz, A. Polity, B.K. Meyer, Phys. Stat. Sol. (C) **3**, 960 (2006)
326. B. Kramer, Phys. Stat. Sol. (B) **47**, 501 (1971)

327. B. Seraphin, Z. Naturf. **9a**, 450 (1954)
328. N. Garro, A. Cantarero, M. Cardona, A. Gobel, T. Ruf, K. Eberl, Phys. Rev. B **54**, 4732 (1996)
329. J.A. van Vechten, *A Simple Man's View of the Thermochemistry of Semiconductors*. Handbook on Semiconductors, vol. 3, 1–111 (North Holland, Amsterdam, 1982)
330. Y.W. Tsang, M.L. Cohen, Phys. Rev. B **3**, 1254 (1971)
331. J. Hartung, L.A. Hansson, J. Weber, *Proc. of the 20th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, Thessaloniki, Greece, ed. by E.M. Anastassakis, J.D. Joannopoulos (World Scientific, Singapore, 1990), p. 1875
332. Y. Varshni, Physica **34**, 149 (1967)
333. K.P. O'Donnell, X. Chen, Appl. Phys. Lett. **58**, 2924 (1991)
334. R. Passler, Phys. Rev. B **66**, 085201 (2002)
335. E.O. Kane, J. Phys. Chem. Solids **1**, 249 (1957)
336. C. Hermann, C. Weisbuch, Phys. Rev. B **15**, 823 (1977)
337. Y.-N. Xu, W.Y. Ching, Phys. Rev. B **48**, 4335 (1993)
338. M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, Y. Imanaka, G. Kidol, Phys. Rev. B **66**, 125204 (2002)
339. G. Dresselhaus, A.F. Kip, C. Kittel, Phys. Rev. **98**, 368 (1955)
340. S. Shokhovets, G. Gobsch, O. Ambacher, Superlatt. Microstruct. **39**, 299 (2006)
341. W.S. Baer, R.N. Dexter, Phys. Rev. **135**, A1388 (1964)
342. W. Shockley, Phys. Rev. **90**, 491 (1953)
343. H. Frohlich, H. Pelzer, S. Zienau, Philos. Mag. **41**, 221 (1950)
344. J. Appel, Polarons. Solid State Phys. **21**, 193 (1968)
345. R.P. Feynman, Phys. Rev. B **97**, 660 (1955)
346. G.D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum Press, New York, 1981)
347. T.D. Schultz, Phys. Rev. **116**, 526 (1959)
348. S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (John Wiley & Sons, Chichester, 2005)
349. P. Pfeffer, W. Zawadzki, Phys. Rev. B **41**, 1561 (1990)
350. M. Cardona, N.E. Christensen, G. Fasol, Phys. Rev. B **38**, 1806 (1988)
351. G. Ottaviani, L. Reggiani, C. Canali, F. Nava, A. Alberigi-Quaranta, Phys. Rev. B **12**, 3318 (1975)
352. D. Bimberg, private communication, original authorship unknown
353. M. Cardona, F.H. Pollak, Phys. Rev. **142**, 530 (1966)
354. M.I. Eremets, Semicond. Sci. Technol. **6**, 439 (1991)
355. J.J. Hopfield, J. Phys. Chem. Solids **15**, 97 (1960)
356. G. Bastard, J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 839 (1981)
357. J.L. Shay, B. Tell, L.M. Schiavone, H.M. Kasper, F. Thiel, Phys. Rev. B **9**, 1719 (1974)
358. G.L. Bir, G.E. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors* (John Wiley & Sons, New York, 1974)
359. G.E. Pikus, G.L. Bir, Fiz. Tverd. Tela **1**, 1642 (1956) [Sov. Phys. Solid State **1**, 1502 (1959)]
360. N.E. Christensen, Phys. Rev. B **30**, 5753 (1984)
361. Y. Zhang, Phys. Rev. B **49**, 14352 (1994)
362. A.R. Goni, K. Strössner, K. Syassen, M. Cardona, Phys. Rev. B **36**, 1581 (1987)
363. W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, Phys. Rev. Lett. **82**, 1221 (1999)
364. S.L. Chuang, C.S. Chang, Phys. Rev. B **54**, 2491 (1996)
365. M. Kumagai, S.L. Chuang, H. Ando, Phys. Rev. B **57**, 15303 (1998)
366. C. Herring, E. Vogt, Phys. Rev. **101**, 944 (1956)
367. M.V. Fischetti, S.E. Laux, J. Appl. Phys. **80**, 2234 (1996)

368. D. Aspnes, M. Cardona, Phys. Rev. B **17**, 726 (1978)
369. P.R.C. Kent, A. Zunger, Phys. Rev. B **64**, 115208 (2001)
370. J. Chelikowsky, D.J. Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, 2786 (1973)
371. W. Pauli 1931 in a letter from New York to R. Peierls, in: Pauli, Briefwechsel II, 1985, Nr. 287, p. 94; cf. G. Busch, Condens. Matter News **2**, 15 (1993). Lateron Pauli complains to Peierls «...daß Sie immer noch nicht von der Physik des festen Körpers losgekommen sind». (in: Pauli an Peierls, 22. Mai 1933, in: Pauli, Briefwechsel II, 1985, Nr. 310, p. 163)
372. W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors* (D. van Nostrand, New York, 1950)
373. X. Aymerich-Humet, F. Serra-Mestres, J. Millán, Solid State Electron. **24**, 981 (1981)
374. D. Bednarczyk, J. Bernarczyk, Phys. Lett. A **64**, 409 (1978)
375. K. Unger, Phys. Stat. Sol. (A) **149**, K141 (1988)
376. J. McDougall, E.C. Stoner, Philos. Trans. Roy. Soc. London **237**, 67 (1938)
377. A.J. MacLeod, ACM Trans. Math. Softw. **24**, 1 (1998)
378. A.B. Sproul, M.A. Green, J. Zhao, Appl. Phys. Lett. **57**, 255 (1990)
379. A.B. Sproul, M.A. Green, J. Appl. Phys. **73**, 1214 (1993)
380. M.A. Green, J. Appl. Phys. **67**, 2944 (1990)
381. K. Misiakos, D. Tsamakis, J. Appl. Phys. **74**, 3293 (1993)
382. B. Gudden, Sitzungsber. Phys.-Med. Soz. Erlangen **62**, 289 (1930)
383. E.F. Schubert, *Doping in III-V Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993)
384. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices, 2nd edn.* (John Wiley & Sons, New York, 1981)
385. W. Kohn, J.M. Luttinger, Phys. Rev. **98**, 915 (1955)
386. G. Feher, D.K. Wilson, E.A. Gere, Phys. Rev. Lett. **3**, 25 (1959)
387. R. Kalish, The search for donors in diamond. Diamond Relat. Mater. **10**, 1749–55 (2001)
388. V.A. Karasyuk, D.G.S. Beckett, M.K. Nissen, A. Villemarie, T.W. Steiner, M.L.W. Thewalt, Phys. Rev. B **49**, 16381 (1994)
389. U. Kaufmann, J. Schneider, Adv. Electron. Electr. Phys. **58**, 81 (1982)
390. W. Gotz, N.M. Johnson, C. Chen, H. Liu, C. Kuo, W. Imler, Appl. Phys. Lett. **68**, 3144 (1996)
391. A.J. Ptak, L.J. Holbert, L. Ting, C.H. Swartz, M. Moldovan, N.C. Giles, T.H. Myersa, P. Van Lierde, C. Tian, R.A. Hockett, S. Mitha, A.E. Wickenden, D.D. Koleske, R.L. Henry, Appl. Phys. Lett. **79**, 2740 (2001)
392. S. Teitler, R.F. Wallis, J. Phys. Chem. Solids **16**, 71 (1960)
393. B. Santic, Superlatt. Microstruct. **36**, 445 (2004)
394. R.M. Dickstein, S.L. Titcomb, R.L. Anderson, J. Appl. Phys. **66**, 2437 (1989)
395. J.S. Blakemore, Phys. Rev. **163**, 809 (1967)
396. H.B. Bebb, Phys. Rev. B **5**, 4201 (1972)
397. E.M. Conwell, Phys. Rev. **99**, 1195 (1955)
398. A.T. Collins, A.W.S. Williams, J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, 1789 (1971)
399. K. Thonke, The boron acceptor in diamond. Semicond. Sci. Technol. **18**, S20–S26 (2003)
400. G.W. Brown, H. Grube, M.E. Hawley, Phys. Rev. B **70**, 121301 (2004)
401. W. Kohn, Solid State Phys. **5**, 257 (1957)
402. K.Ya. Shtivel'man, R.G. Useinov, Russian Phys. J. **17**, 1439 (1974)
403. H. Alves, Defects, Doping and Compensation in Wide Bandgap Semiconductors, PhD Thesis, Universität Giessen, 2003
404. S. Fischer, C. Wetzel, E.E. Haller, B.K. Meyer, Appl. Phys. Lett. **67**, 1298 (1995)
405. D.C. Look, *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1989)
406. E.E. Haller, W.L. Hansen, F.S. Goulding, Adv. Phys. **30**, 93–138 (1981)

407. M.B. Johnson, O. Albrektsen, R.M. Feenstra, H.W.M. Salemink, Appl. Phys. Lett. **63**, 2923 (1993) and Erratum Appl. Phys. Lett. **64**, 1454 (1994)
408. A.M. Yakunin, A.Yu. Silov, P.M. Koenraad, J.H. Wolter, W. Van Roy, J. De Boeck, J.-M. Tang, M.E. Flatte, Phys. Rev. Lett. **92**, 216806 (2004)
409. J.-M. Tang, M. Flatte, Phys. Rev. Lett. **92**, 047201 (2004)
410. J.S. Blakemore, *Semiconductor Statistics* (Pergamon Press, Oxford, 1962)
411. N.B. Hannay (ed.), *Semiconductors* (Reinhold Publ. Corp., New York, 1959)
412. E. Ziegler, W. Siegel, Crystal Res. & Technol. **17**, 1015 (1982)
413. H.-J. Hoffmann, Appl. Phys. **19**, 307 (1979)
414. G. Leibiger: AIIIIV-Mischkristallbildung mit Stickstoff und Bor, PhD Thesis, Universitat Leipzig, 2003
415. M. Tao, J. Appl. Phys. **87**, 3554 (2000)
416. G. Weyer, J.W. Peterson, S. Damgaard, H.L. Nielsen, J. Heinemeier, Phys. Rev. Lett. **44**, 155 (1980)
417. E. Antoncik, B.L. Gu, Hyperfine Interact. **14**, 257 (1983)
418. R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, S.K. Deb, Appl. Phys. Lett. **45**, 668 (1994)
419. N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (Taylor & Francis, London, 1990)
420. V.I. Fistul, *Highly Doped Semiconductors* (Plenum, New York, 1969)
421. P.P. Debye, E.M. Conwell, Phys. Rev. **93**, 693 (1954)
422. B.L. Crowder, W.N. Hammer, Phys. Rev. **150**, 541 (1966)
423. G.L. Pearson, J. Bardeen, Phys. Rev. **75**, 865 (1949)
424. G.E. Stillman, L.W. Cook, T.J. Roth, T.S. Low, B.J. Skromme, in *GaInAsP Alloy Semiconductors*, ed. by T.P. Pearsall (John Wiley & Sons, New York, 1982), p. 121
425. H. Kato, A. Ogawa, H. Kotani, M. Sano, T. Yao, MRS Fall Meeting 2006, Boston, Symp. K («Zinc Oxide and Related Materials»), K5.6 (2006)
426. M.L. Young, S.J. Bass, J. Phys. D: Appl. Phys. **4**, 995 (1971)
427. H.C. Casey, Jr., F. Ermanis, K.B. Wolfstirn, J. Appl. Phys. **40**, 2945 (1969)
428. K. Pakula, M. Wojdak, M. Palczewska, B. Suchanek, J.M. Baranowski, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **3**, 34 (1998)
429. G.R. James, A.W.R. Leitch, F. Omn'es, M.C. Wagener, M. Leroux, J. Appl. Phys. **96**, 1047 (2004)
430. M. Brandt, H. von Wenckstern, C. Meinecke, T. Butz, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, J. Vac. Sci. Technol. B **27** (2009)
431. M.C. Wu, Y.K. Su, K.Y. Cheng, C.Y. Chang, Solid State Electron. **31**, 251 (1988)
432. M. Ogawa, T. Baba, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L572 (1985)
433. T. Yamada, E. Tokumitsu, K. Saito, T. Akatsuka, M. Miyauchi, M. Konagai, K. Takahashi, J. Cryst. Growth **95**, 145 (1989)
434. J.L. Lievin, F. Alexandre, C. Dubon-Chevallier, in *Properties of Impurity States in Superlattice Semiconductors*, ed. by C.Y. Fong, I.P. Batra, S. Ciraci (Plenum, New York, 1988), p. 19
435. J. Bourgoin, M. Lannoo, *Point Defects in Semiconductors II* (Springer, Berlin, 1983)
436. S.T. Pantelides (ed.), *Deep Centers in Semiconductors*, (Gordon & Breach, New York, 1986)
437. J.-W. Chen, A.G. Milnes, Energy levels in silicon. Ann. Rev. Mat. Sci. **10**, 157–228 (1980)
438. K. Lischka, Deep level defects in narrow gap semiconductors. Phys. Stat. Sol. (B) **133**, 17–46 (1986)
439. J.-M. Spaeth, H. Overhof, *Point Defects in Semiconductors and Insulators, Determination of Atomic and Electronic Structure from Paramagnetic Hyperfine Interactions* (Springer, Berlin, 2003)
440. P.T. Landsberg, J. Phys. D: Appl. Phys. **10**, 2467 (1977)
441. H.I. Ralph, J. Appl. Phys. **49**, 672 (1978)

442. R. Kassing, L. Cohausz, P. van Staa, W. Mackert, H.J. Hoffman, Appl. Phys. A **34**, 41 (1984)
443. H.H. Woodbury, G.W. Ludwig, Phys. Rev. **117**, 102 (1960)
444. S. Greulich-Weber, J.R. Niklas, E.R. Weber, J.M. Spaeth, Phys. Rev. B **30**, 6292 (1984)
445. H. Feichtinger, J. Wärtl, A. Gschwandtner, Solid State Commun. **27**, 867 (1978)
446. Y.H. Lee, R.L. Kleinhenz, J.W. Corbett, Appl. Phys. Lett. **31**, 142 (1977)
447. H.G. Grimmeiss, E. Janzén, H. Ennen, O. Schirmer, J. Schneider, R. Worner, C. Holm, E. Sirtl, P. Wagner, Phys. Rev. B **24**, 4571 (1981)
448. H.G. Grimmeiss, L. Montelius, K. Larsson, Phys. Rev. B **37**, 6916 (1988)
449. R.K. Franks, J.B. Robertson, Solid State Commun. **5**, 479 (1967)
450. U. Kaufmann, J. Schneider, R. Worner, T.A. Kennedy, N.D. Wilsey, J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, L951 (1981)
451. R.J. Wagner, J.J. Krebs, G.H. Strauss, A.M. White, Solid State Commun. **36**, 15 (1980)
452. R.O. Carlson, Phys. Rev. **108**, 1390 (1957)
453. W.W. Tyler, H.H. Woodbury, Phys. Rev. **102**, 647 (1956)
454. M.D. Sturge, The Jahn-Teller effect in solids. Solid State Phys. **20**, 92 (1967)
455. G.D. Watkins, Adv. Solid State Phys. (Festkörperprobleme) **24**, 163 (1984)
456. G.D. Watkins, J.R. Troxell, Phys. Rev. Lett. **44**, 593 (1980)
457. P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **34**, 953 (1975)
458. R.D. Harris, J.L. Newton, G.D. Watkins, Phys. Rev. B **36**, 1094 (1987)
459. G.A. Baraff, E.O. Kane, M. Schluter, Phys. Rev. B **21**, 5662 (1980)
460. M. Sprenger, S.H. Müller, E.G. Sieverts, C.A.J. Ammerlaan, Phys. Rev. B **35**, 1566 (1987)
461. A.F. Wright, Phys. Rev. B **74**, 165116 (2006)
462. A. Fazio, A. Janotti, A.J.R. da Silva, Phys. Rev. B **61**, R2401 (2000)
463. P.M. Mooney, N.S. Caswell, S.L. Wright, J. Appl. Phys. **62**, 4786 (1987)
464. P.M. Mooney, J. Appl. Phys. **67**, R1 (1990)
465. J.C. Bourgoin (ed.), Physics of DX Centers in GaAs Alloys, (Sci-Tech, Lake Isabella, CA, 1990)
466. D.V. Lang, R.A. Logan, Phys. Rev. Lett. **39**, 635 (1977)
467. J. Makinen, T. Laine, K. Saarinen, P. Hautojärvi, C. Corbel, V.M. Araksinen, J. Nagle, Phys. Rev. B **52**, 4870 (1995)
468. J. Dabrowski, M. Scheffler, Phys. Rev. B **40**, 10391 (1989)
469. J.S. Blakemore, J. Appl. Phys. **53**(10), R123-R181 (1982)
470. A. Rohatgi, R.H. Hopkins, J.R. Davis, R.B. Campbell, H.C. Mollenkopf, J.R. McCormick, Solid State Electron. **23**, 1185 (1980)
471. G.M. Martin, Appl. Phys. Lett. **39**, 747 (1981)
472. D.C. Look, J. Appl. Phys. **48**, 5141 (1977)
473. O. Mizuno, H. Watanabe, Electron. Lett. **11**, 118 (1975)
474. Y. Toudic, B. Lambert, R. Coquille, G. Grandpierre, M. Gauneau, Semicond. Sci. Technol. **3**, 464 (1988)
475. R.P. Tapster, M.S. Skolnick, R.G. Humphreys, P.J. Dean, B. Cockayne, W.T. MacEwan, J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 5069 (1981)
476. A. Juhl, A. Hoffmann, D. Bimberg, H.J. Schulz, Appl. Phys. Lett. **50**, 1292 (1987)
477. A.M. Hennel, Transition metals in III/V compounds. Semicond. Semimet. **38**, 189 (1993)
478. H.J. Schulz, J. Cryst. Growth **59**, 65 (1982)
479. J. Cheng, S.R. Forrest, B. Tell, D. Wilt, B. Schwartz, P.D. Wright, J. Appl. Phys. **58**, 1780 (1985)
480. D.G. Knight, B. Watt, R. Bruce, D.A. Clark, in *Semi-Insulating III-V Materials*, ed. by A. Milnes, C.J. Miner (Bristol, 1990), p. 83
481. D. Soderstrom, G. Fornuto, A. Buccieri, *Proc. 10th European Workshop on MOVPE*, Lecce (Italy), PS.IV.01, 2003

482. A. Dadgar, O. Stenzel, A. Naser, M. Zafar Iqbal, D. Bimberg, H. Schumann, Appl. Phys. Lett. **73**, 3878 (1998)
483. R.A. Faulkner, Phys. Rev. **175**, 991 (1968)
484. P.J. Dean, J. Lumin. **1-2**, 398 (1970)
485. R. Schwabe, W. Seifert, F. Bugge, R. Bindemann, V.F. Agekyan, S.V. Pogarev, Solid State Commun. **55**, 167-173 (1985)
486. X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, Phys. Rev. B **42**, 7504 (1990)
487. B. Gil, J.P. Albert, J. Camassel, H. Mathieu, C. Benoit a la Guillaume, Phys. Rev. B **33**, 2701 (1986)
488. W. Monch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer, Berlin, 2001)
489. Y. Rosenwaks, R. Shikler, Th. Glatzel, S. Sadewasser, Phys. Rev. B **70**, 085320 (2004)
490. D.G. Thomas, J.J. Hopfield, Phys. Rev. **150**, 680 (1966)
491. E. Mollwo, Z. Phys. **138**, 478 (1954)
492. J.I. Pankove, N.M. Johnson (eds.), Hydrogen in semiconductors. Semicond. Semimet. **34**, (1991)
493. S.J. Pearton, J.W. Corbett, M. Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Springer, Berlin, 1992)
494. T. Sakurai, H.D. Hagstrom, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 807 (1976)
495. J.I. Pankove, Appl. Phys. Lett. **32**, 812 (1978)
496. M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo, Phys. Rev. B **16**, 3556 (1977)
497. P.J.H. Denteneer, C.G. Van de Walle, S.T. Pantelides, Phys. Rev. B **39**, 10809 (1989)
498. C.P. Herrero, M. Stutzmann, Phys. Rev. B **38**, 12668 (1988)
499. M. Stavola, K. Bergmann, S.J. Pearton, J. Lopata, Phys. Rev. Lett. **61**, 2786 (1988)
500. V.P. Markevich, L.I. Murin, M. Suezawa, J.L. Lindstrom, J. Coutinho, R. Jones, P.R. Briddon, S. Oberg, Phys. Rev. B **61**, 12964 (2000)
501. V.P. Markevich, A.R. Peaker, J. Coutinho, R. Jones, V.J.B. Torres, S. Oberg, P.R. Briddon, L.I. Murin, L. Dobaczewski, N.V. Abrosimov, Phys. Rev. B **69**, 125218 (2004)
502. A.S. Yapsir, P. Deak, R.K. Singh, L.C. Snyder, J.W. Corbett, T.-M. Lu, Phys. Rev. B **38**, 9936 (1988)
503. H.-D. Liu, Y.-P. Zhao, G. Ramanath, S.P. Murarka, G.-C. Wang, Thin Solid Films **384**, 151 (2001)
504. C. Jacoboni, L. Reggiani, Adv. Phys. **28**, 493-553 (1979)
505. E.M. Conwell, V. Weisskopf, Phys. Rev. **77**, 388 (1950)
506. H. Brooks, Phys. Rev. **83** 879 (1951)
507. B.K. Ridley, J. Phys. C: Solid State Phys. **10** 1589 (1977)
508. D.C. Chattopadhyay, H.J. Queisser, Rev. Mod. Phys. **53**, 745 (1981)
509. B.K. Ridley, *Quantum Processes in Semiconductors*, 2nd edn. (Clarendon, Oxford, 1988)
510. J.H. You, H.T. Johnson, Effect of dislocations on electrical and optical properties of GaAs and GaN. Solid State Phys. **61**, 143-261 (2009)
511. G.L. Pearson, W.T. Read, F.J. Morin, Phys. Rev. **93**, 666 (1954)
512. W.T. Read, Philos. Mag. **45**, 775 (1954)
513. W.T. Read, Philos. Mag. **46**, 111 (1954)
514. B. Podor, Phys. Stat. Sol. **16**, K167 (1966)
515. H.W. Choi, J. Zhang, S.J. Chua, Mat. Sci. Semicond. Process. **4**, 567 (2001)
516. J.Y.W. Seto, J. Appl. Phys. **46**, 5247 (1975)
517. C.H. Seager, T.G. Castner, J. Appl. Phys. **49**, 3879 (1978)
518. M.R. Murti, K.V. Reddy, Phys. Stat. Sol. (A) **119**, 237 (1990)
519. J.W. Orton, M.J. Powell, Rep. Prog. Phys. **43**, 1263-1307 (1980)
520. N. Gupta, B.P. Tyagi, Phys. Scripta **71**, 225 (2005)
521. R.L. Petritz, Phys. Rev. **104**, 1508 (1956)
522. C.M. Wolfe, G.E. Stillman, W.T. Lindley, J. Appl. Phys. **41**, 3088 (1970)

523. H. V. Wenckstern, S. Weinhold, G. Biehne, R. Pickenhain, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Grundmann, Adv. Solid State Phys. (Festkorperprobleme) **45**, 263 (2005)
524. H.K. Sy, D.K. Desai, C.K. Ong, Phys. Stat. Sol. (B) **130**, 787 (1985)
525. G. Masetti, M. Severi, S. Solmi, IEEE Trans. Electron Devices **30**, 764 (1983)
526. C.S. Smith, Phys. Rev. B **94**, 42 (1954)
527. R.W. Keyes, The effect of elastic deformation on the electrical conductivity of semiconductors. Solid State Phys. **11**, 149–221 (1960)
528. Y. Ohmura, Phys. Rev. B **42**, 9178 (1990)
529. M. Zerbst, Z. Naturforschung **17a**, 649 (1962)
530. A. Sagar, Phys. Rev. **112**, 1533 (1958)
531. Y. Kanda, IEEE Trans. Electron Devices **ED-29**, 64 (1982)
532. L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts. **13**, 1 (1958)
533. L.J. van der Pauw, Philips Tech. Rev. **20**, 220 (1958)
534. D.S. Perloff, Four-Point sheet resistance correction factors for thin rectangular samples. Solid State Electron. **20**, 681 (1977)
535. O. Breitenstein, M. Langenkamp, *Lock-in Thermography, Basics and Use for Functional Diagnostics of Electronic Components*. Springer Series in Advanced Microelectronics, vol. 10 (Springer, Heidelberg, 2003)
536. O. Madelung, H. Weiss, Z. Naturf. **9a**, 527 (1954)
537. J. Antoszewski, D.J. Seymour, L. Faraone, J.R. Meyer, C.A. Hoffmann, J. Appl. Phys. **84**, 4966 (1998)
538. J. Rothman, J. Meilhan, G. Perrais, J.-P. Belle, O. Gravrand, J. Electr. Mat. **35**, 1174 (2006)
539. E.M. Conwell, *High Field Transport in Semiconductors* (Academic Press, New York, 1967)
540. C. Canali, C. Jacoboni, F. Nava, G. Ottaviani, A. Alberigi-Quaranta, Phys. Rev. B **12**, 2265 (1975)
541. B.K. Ridley, T.B. Watkins, Proc. Phys. Soc. **78**, 293 (1961)
542. P.N. Butcher, The gunn effect. Rep. Prog. Phys. **30**, 97–148 (1967)
543. C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, A. Alberigi-Quaranta, Solid State Electron. **20**, 77 (1977)
544. C. Jacoboni, F. Nava, C. Canali, G. Ottaviani, Phys. Rev. B **24**, 1014 (1981)
545. T. Gonzalez Sanchez, J.E. Velazquez Perez, P.M. Gutierrez Conde, D. Pardo, Semicond. Sci. Technol. **7**, 31 (1992)
546. V. Balynas, A. Krotkus, A. Stalnionis, A.T. Gorelionok, N.M. Shmidt, J.A. Tellefsen, Appl. Phys. A **51**, 357 (1990)
547. J.D. Albrecht, P.P. Ruden, S. Limpijumnong, W.R. Lambrecht, K.F. Brennan, J. Appl. Phys. **86**, 6864 (1999)
548. T.K. Ishii (ed.), *Handbook of Microwave Technology* (Academic Press, San Diego, 1995)
549. S. Sridharan, P.D. Yoder, IEEE Electr. Dev. Lett. **29**, 1190 (2008)
550. J. Pozhela, A. Reklaitis, Solid State Electron. **23**(9) 927–33 (1980)
551. B. Kramer, A. Mircea, Appl. Phys. Lett. **26**, 623 (1975)
552. A. Kuligk, N. Fitzer, R. Redmer, Phys. Rev. B **71**, 085201 (2005)
553. P.T. Landsberg, Proc. Roy. Soc. London A **213**, 226 (1952)
554. N.G. Nilsson, Phys. Stat. Sol. (A) **19**, K75 (1973)
555. E. Spenke, *Elektronische Halbleiter* (Springer, Berlin, 1956)
556. F.A. Lindholm, R.W. Ayers, Proc. IEEE **56**, 371 (1968)
557. H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1959)
558. T.H. Geballe, G.W. Hull, Phys. Rev. **110**, 773 (1958)
559. W.S. Capinski, H.J. Maris, E. Bauser, I. Silier, M. Asen-Palmer, T. Ruf, M. Cardona, E. Gmelin, Appl. Phys. Lett. **71**, 2109 (1997)

560. T. Ruf, R.W. Henn, M. Asen-Palmer, E. Gmelin, M. Cardona, H.J. Pohl, G.G. Devyatykh, P.G. Sennikov, *Solid State Commun.* **115**, 243 (2000)
561. G.O. Mahan, *Good thermoelectrics*. *Solid State Phys.* **51**, 81 (1997)
562. H. Boettner, G. Chen, R. Venkatasubramanian, *MRS Bull.* **31**, 211 (2006)
563. T.H. Geballe, G.W. Hull, *Phys. Rev.* **98**, 940 (1955)
564. M. Bouguer, *Essai d'optique sur la gradation de la lumiere* (Claude Jombert, Paris, 1729)
565. A. Beer, *Ann. Phys. Chem.* **86**, 78 (1852)
566. Ch.M. Wolfe, N. Holonyak, Jr., G.E. Stillman, *Physical Properties of Semiconductors* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989)
567. B. Jogai, *Solid State Commun.* **116**, 153 (2000)
568. M. Cardona, *Modulation spectroscopy*. *Solid State Phys. Suppl.* **11** (1969)
569. P.J. Dean, D.G. Thomas, *Phys. Rev.* **150**, 690 (1966)
570. L.H. Hall, J. Bardeen, F.J. Blatt, *Phys. Rev.* **95**, 559 (1954)
571. M.D. Sturge, *Phys. Rev.* **127**, 768 (1962), *Phys. Rev.* **129**, 2835 (1963)
572. R.G. Ulbrich, *Adv. Solid State Phys. (Festkorperprobleme)* **25**, 299 (1985)
573. J. Geist, A. Migdall, H.P. Baltes, *Appl. Opt.* **27**, 3777 (1988)
574. G.G. Macfarlane, V. Roberts, *Phys. Rev.* **97**, 1714 (1955)
575. G.G. Macfarlane, T.P. McLean, J.E. Quarrington, V. Roberts, *Phys. Rev.* **111**, 1245 (1958)
576. B.N. Brockhouse, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 256 (1959)
577. J.I. Pankove, P. Aigrain, *Phys. Rev.* **126**, 956 (1962)
578. G.A. Cox, G.G. Roberts, R.H. Tredgold, *Br. J. Appl. Phys.* **17**, 743 (1966)
579. F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953)
580. T.S. Moss, T.D.F. Hawking, *Infrared Phys.* **1**, 111 (1961)
581. S.R. Johnson, T. Tiedje, *J. Appl. Phys.* **78**, 5609 (1995)
582. M. Beaudoin, A.J.G. DeVries, S.R. Johnson, H. Laman, T. Tiedje, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3540 (1997)
583. R. Braunstein, E.O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1423 (1962)
584. J. Struke, *J. Non-Cryst. Solids* **4**, 1 (1970)
585. A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Phys. Rev. B* **3**, 439 (1971)
586. N.O. Lipari, M. Altarelli, *Phys. Rev. B* **15**, 4883 (1977)
587. N.O. Lipari, *Phys. Rev. B* **4**, 4535 (1971)
588. D. Birkedal, J. Singh, V.G. Lyssenko, J. Erland, J. M. Hvam, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 762 (1996)
589. E.F. Gross, *Usp. Fiz. Nauk* **76**, 433 (1962) [*Sov. Phys.-Usp.* **5**, 195 (1962)]
590. R.J. Elliott, *Phys. Rev.* **108**, 1384 (1957)
591. S. Rudin, T.L. Reinecke, B. Segall, *Phys. Rev. B* **42**, 11218 (1990)
592. Ch. Uihlein, D. Frohlich, R. Kenklies, *Phys. Rev. B* **23**, 2731 (1981)
593. A.K. Viswanath, J.I. Lee, D. Kim, C.R. Lee, J.Y. Leem, *Phys. Rev. B* **58**, 16333 (1998)
594. A.J. Fischer, W. Shan, J.J. Song, Y.C. Chang, R. Horning, B. Goldenberg, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1981 (1997)
595. A.J. Fischer, D.S. Kim, J. Hays, W. Shan, J.J. Song, D.B. Eason, J. Ren, J.F. Schetzina, H. Luo, J.K. Furdyna, Z.Q. Zhu, T. Yao, W. Schafer, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2368 (1994)
596. D.-S. Kim, J. Shah, J.E. Cunningham, T.C. Damen, W. Schafer, M. Hartmann, S. Schmitt-Rink, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1006 (1992)
597. R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Bruckner, H. Kalt, C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. (C)* **3**, 976 (2006)
598. A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, S. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **81**, 417 (1997)
599. J.J. Hopfield, D.G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 22 (1965)
600. J.J. Hopfield, *Phys. Rev.* **182**, 945 (1969)
601. A.A. Maradudin, D.L. Mills, *Phys. Rev. B* **7**, 2787 (1973)

602. Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys., Suppl. **12**, 111 (1959)
603. U. Heim, P. Wiesner, Phys. Rev. Lett. **24**, 1205 (1973)
604. I. Broser, M. Rosenzweig, Phys. Rev. B **22**, 2000 (1980)
605. M. Rosenzweig, Exzitonische Polaritonen in CdS — Optische Eigenschaften raumlich dispersiver Medien, PhD Thesis, Technische Universitat Berlin, 1982
606. B. Gil, Phys. Rev. B **64**, 201310 (2001)
607. T. Soma, H.-M. Kagaya, Phys. Stat. Sol. (B) **118**, 245 (1983)
608. A. Goldner, Nichtstrahlende Relaxationsprozesse bandkantennaher Zustände in II-VI- und III-V-Halbleiterstrukturen, PhD Thesis, TU Berlin, Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 2000
609. G. Blattner, G. Kurtze, G. Schmieder, C. Klingshirn, Phys. Rev. B **25**, 7413 (1982)
610. B. Gil, A. Hoffmann, S. Clur, L. Eckey, O. Briot, R.-L. Aulombard, J. Cryst. Growth **189/190**, 639 (1998)
611. C. Weisbuch, R. Ulbrich, J. Lumin. **18/19**, 27 (1979)
612. A.E. Yunovich, Radiative recombination and optical properties of GaP in *Radiative Recombination in Semiconductors*, ed. by Ya. E. Pokrovskii (Moscow, 1972) (in Russian); A.E. Yunovich, Strahlende Rekombination und optische Eigenschaften von GaP, Fortschritte der Physik **23**, 317-98 (1975) (in German)
613. E. Burstein, Phys. Rev. **93**, 632 (1954)
614. T.S. Moss, Proc. Phys. Soc. London B **76**, 775 (1954)
615. V. Vashishta, R.K. Kalia, Phys. Rev. B **25**, 6492 (1982)
616. J.P. Lowenau, S. Schmitt-Rink, H. Haug, Phys. Rev. Lett. **49**, 1511 (1982)
617. L.V. Keldysh, Proc. of the 9th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Moscow, Nauka, Leningrad, 1968, p. 1303
618. W.F. Brinkman, T.M. Rice, P.W. Anderson, S.T. Chui, Phys. Rev. Lett. **28**, 961 (1972)
619. R. Zimmermann, Phys. Stat. Sol. (B) **146**, 371 (1988)
620. H.-E. Swoboda, M. Sence, F.A. Majumder, M. Rinker, J.-Y. Bigot, J.B. Grun, C. Klingshirn, Phys. Rev. B **39**, 11019 (1989)
621. G.A. Thomas, T.M. Rice, J.C. Hensel, Phys. Rev. Lett. **33**, 219 (1974)
622. T.L. Reinecke, S.C. Ying, Phys. Rev. Lett. **35**, 311 (1975)
623. R.S. Markiewicz, J.P. Wolfe, C.D. Jeffries, Phys. Rev. B **15**, 1988 (1977)
624. L.V. Butov, C.W. Lai, A.L. Ivanov, A. Gossard, D.S. Chemla, Nature **417**, 47 (2002)
625. L.V. Butov, A.C. Gossard, D.S. Chemla, Nature **418**, 751 (2002)
626. K.E. O. Hara, L.O. Suilleabhain, J.P. Wolfe, Phys. Rev. B **60**, 10565 (1999)
627. M. Skolnick, A.I. Tartakovskii, R. Butte, R.M. Stevenson, J.J. Baumberg, D.M. Whittaker, High occupancy effects and condensation phenomena in semiconductor microcavities and bulk semiconductors in *Nano- Optoelectronics, Concepts, Physics and Devices*, ed. by M. Grundmann (Springer, Berlin, 2002), p. 273
628. J.P. van der Ziel, Phys. Rev. B **16**, 2775 (1977)
629. H. Mahr, in *Quantum Electronics*, ed. by H. Rabin, C.L. Tang, vol. IA (Academic, New York, 1975), p. 285
630. H.J. Fossum, D.B. Chang, Phys. Rev. B **8**, 2842 (1973)
631. Sh.M. Kogan, T.M. Lifshits, Phys. Stat. Sol. (A) **39**, 11 (1977)
632. C.J. Summers, R. Dingle, D.E. Hill, Phys. Rev. B **1**, 1603 (1970)
633. R.A. Cooke, R.A. Hoults, R.F. Kirkman, R.A. Stradling, J. Phys. D: Appl. Phys. **11**, 945 (1978)
634. L.T. Ho, A.K. Ramdas, Phys. Rev. B **5**, 462 (1972)
635. M. Kleverman, K. Bergmann, H.G. Grimmeiss, Semicond. Sci. Technol. **1**, 49 (1986)
636. B.L. Cardozo, E.E. Haller, L.A. Reichertz, J.W. Beermann, Appl. Phys. Lett. **83**, 3990 (2003)
637. U. Fano, Nuovo Cimento **12**, 156 (1935)
638. G. Breit, E. Wigner, Phys. Rev. **49**, 519 (1936)

639. C.R. Pidgeon, *Free carrier optical properties of semiconductors*, Handbook on Semiconductors, vol. 2, 223–328 (North Holland, Amsterdam, 1982)
640. H.Y. Fan, Effects of free carriers on the optical properties. *Semicond. Semimet.* **3**, 409 (1967)
641. H.R. Chandrasekhar, A.K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **21**, 1511 (1980)
642. R. Zallen, *Crystal Structures*, Handbook on Semiconductors, vol. 1 (North Holland, Amsterdam, 1982), pp. 3–27
643. W.G. Spitzer, Multiphonon lattice absorption. *Semicond. Semimet.* **3**, 17 (1967)
644. E.S. Koteles, W.R. Datars, *Can. J. Phys.* **54**, 1676 (1976)
645. A. Mooradian, G.B. Wright, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 999 (1966)
646. P.T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991)
647. G. Gobel, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 492 (1974)
648. W. Michaelis, M. Pilkuhn, *Phys. Stat. Sol.* **36**, 311 (1969)
649. X. Sun, J. Liu, L.C. Kimerling, J. Michel, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 011911 (2009)
650. R.N. Hall, *Phys. Rev.* **87**, 387 (1952)
651. W. Shockley, W.T. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952)
652. V.K. Malyutenko, *Physica E* **20**, 553 (2004)
653. J.F. Muth, J.H. Lee, I.K. Shmagin, R.M. Kolbas, H.C. Casey, Jr., B.P. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2572 (1997)
654. W. Gerlach, H. Schlangenotto, H. Maeder, *Phys. Stat. Sol. (A)* **13**, 277 (1972)
655. A. Galeskas, J. LSiCros, V. Grivickas, U. Lindefelt, C. Hallin, *Proc. of the 7th International Conference on SiC, III-Nitrides and Related Materials*, Stockholm (Sweden), 1997, pp. 533–36
656. V. Palankovski Simulation of Heterojunction Bipolar Transistors, PhD Thesis, Technische Universitat Wien, 2002
657. R.K. Akrenkiel, Minority-Carrier lifetime in III–V semiconductors. *Semicond. Semimet.* **39**, 39–150 (1993)
658. P.J. Dean, J.R. Haynes, W.F. Flood, *Phys. Rev.* **161**, 711 (1967)
659. G. Davies, The optical properties of luminescence centres in silicon, *Phys. Rep.* **176**, 83 (1989)
660. G.D. Gilliland, Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Mat. Sci. Engin. R* **18**, 99–400 (1997)
661. P.J. Dean, *Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions*, ed. by F. Williams (Plenum, New York, 1973), p. 523
662. S. Permogorov, A. Reznitsky, A. Naumov, H. Stolz, W. von der Osten, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 5125 (1989)
663. T. Skettrup, M. Suffczynski, W. Gorzkowski, *Phys. Rev. B* **4**, 512 (1971)
664. J.R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 361 (1960)
665. B. K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A.V. Rodina, *Phys. Stat. Sol. (B)* **241**, 231 (2004)
666. P.J. Dean, M. Skolnick, *J. Appl. Phys.* **54**, 346 (1983)
667. F.A.J.M. Driessen, H.G.M. Lochs, S.M. Olsthoorn, L.J. Giling, *J. Appl. Phys.* **69**, 906 (1991)
668. R.G. Ulbrich, *Solid State Electron.* **21**, 51 (1978)
669. D.E. Hill, *Phys. Rev. B* **1**, 1863 (1970)
670. D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, V.M. Phanse, R.P. Vaudo, *Solid State Commun.* **103**, 533 (1997)
671. N. Nepal, M.L. Nakarmi, K.B. Nam, J.Y. Lin, H.X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2271 (2004)
672. D.G. Thomas, J.J. Hopfield, *Phys. Rev.* **128**, 2135 (1962)

673. J.L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau, J.W. Shiever, Phys. Rev. B **6**, 545 (1972)
674. P.J. Dean, D.C. Herbert, C.J. Werkhoven, B.J. Fitzpatrick, R.N. Bhargava, Phys. Rev. B **23**, 4888 (1981)
675. B.K. Meyer, J. Sann, S. Lautenschlager, M.R. Wagner, A. Hoffmann, Phys. Rev. B **76**, 184120 (2007)
676. D. Karaiskaj, M.L.W Thewalt, T. Ruf, M. Cardona, H.-J. Pohl, G.G. Deviatych, P.G. Sen- niko, H. Riemann, Phys. Rev. Lett. **86**, 6010 (2001)
677. D. Karaiskaj, M.L.W Thewalt, T. Ruf, M. Cardona, M. Konuma, Phys. Rev. Lett. **89**, 016401 (2002)
678. S. Müller, D. Stichtenoth, M. Uhrmacher, H. Hofsäss, C. Ronning, J. Roder, Appl. Phys. Lett. **90**, 012107 (2007)
679. V.A. Karasyuk, M.L.W Thewalt, S. An, E.C. Lightowers, A.S. Kaminskii, Phys. Rev. B **54**, 10 543 (1996)
680. M.L.W. Thewalt, A. Yang, M. Steger, D. Karaiskaj, M. Cardona, H. Riemann, N.V. Abrosimov, A.V. Gusev, A.D. Bulanov, I.D. Kovalev, A.K. Kaliteevskii, O.N. Godisov, P. Becker, H.J. Pohl, E.E. Haller, J.W. Ager III, K.M. Itoh, J. Appl. Phys. **101**, 081724 (2007)
681. J.D. Cuthbert, D.G. Thomas, Phys. Rev. **154**, 763 (1967)
682. J.P. Laurenti, P. Roentgen, K. Wolter, K. Seibert, H. Kurz, J. Camassel, Phys. Rev. B **37**, 4155 (1988)
683. D. Bimberg, M. Sondergeld, E. Grobe, Phys. Rev. B **4**, 3451 (1971)
684. V.D. Kulakovskii, G.E. Pikus, V.B. Timofeev, Sov. Phys. Usp. **24**, 815 (1981)
685. A.S. Kaminskii, Ya.E. Pokrovskii, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **11**, 381 (1970) [JETP Lett. **11**, 255 (1970)]
686. M.L.W. Thewalt, Can. J. Phys. **55**, 1463 (1977)
687. M.L.W. Thewalt, J.A. Rostworowski, G. Kirczenow, Can. J. Phys. **57**, 1898 (1979)
688. D.G. Chtchekine, Z.C. Feng, S.J. Chua, G.D. Gilliland, Phys. Rev. B **63**, 125211 (2001)
689. O. Goede, L. John, D. Hennig, Phys. Stat. Sol. (B) **89**, K183 (1978)
690. E.F. Schubert, E.O. Gobel, Y. Horikoshi, K. Ploog, H.J. Queisser, Phys. Rev. B **30**, 813 (1984)
691. S. Heitsch, G. Zimmermann, D. Fritsch, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, C. Schulz, H. Hochmuth, D. Spemann, G. Benndorf, B. Rheinlander, Th. Nobis, M. Lorenz, M. Grundmann, J. Appl. Phys. **101**, 083521 (2007)
692. R. Zimmermann, J. Cryst. Growth **101**, 346 (1990)
693. J.M Langer, R. Buczko, A.M. Stoneham, Semicond. Sci. Technol. **7**, 547 (1992)
694. M. Grundmann, C.P. Dietrich, J. Appl. Phys. **106**, 123521 (2009)
695. A. Müller, M. Stolzel, G. Benndorf, M. Lorenz, M. Grundmann, J. Appl. Phys. **107**, 013704 (2010)
696. M.C. Wagener, G.R. James, A.W.R. Leitch, F. Omn'es, Phys. Stat. Sol. (C) **1**, 2322 (2004)
697. B. Segall, G.D. Mahan, Phys. Rev. **171**, 935 (1968)
698. J. Conradi, R.R. Haering, Phys. Rev. Lett. **20**, 1344 (1968)
699. Y.S. Park, J.R. Schneider, Phys. Rev. Lett. **21**, 798 (1968)
700. D. Kovalev, B. Averboux, D. Volm, B.K. Meyer, H. Amano, I. Akasaki, Phys. Rev. B **54**, 2518 (1996)
701. S. Permogorov, Optical Emission due to Exciton Scattering by LO Phonons in Semicon- ductors in *Excitons*, ed. by E.I. Rashba, M.D. Sturge (North-Holland, 1982)
702. M. Wojdak, A. Wyszomolek, K. Pakula, J.M. Baranowski, Phys. Stat. Sol. (B) **216**, 95 (1999)
703. R. Dingle, Phys. Rev. Lett. **23**, 579 (1969)
704. Th. Agne, Identifikation und Untersuchung von Defekten in ZnO Einkristallen, PhD Thesis, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2004
705. K. Huang, A. Rhys, Proc. Roy. Soc. London A **204**, 406 (1950)

706. J.J. Hopfield, J. Phys. Chem. Solids **10**, 110 (1959)
707. M. Lax, J. Chem. Phys. **20**, 1752 (1952)
708. J.L. Merz, Phys. Rev. **176**, 961 (1968)
709. C. Klingshirn, Phys. Stat. Sol. (B) **71**, 547 (1975)
710. P.J. Dean, C.H. Henry, C.J. Frosch, Phys. Rev. **168**, 812 (1968)
711. W.H. Koschel, U. Kaufmann, S.G. Bishop, Solid State Commun. **21**, 1069 (1977)
712. A. Juhl, Calorimetrische Absorptionsspektroskopie (CAS) — Eine neue Methode zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften von Halbleitersystemen, PhD Thesis, Technische Universität Berlin, 1987
713. M. Takeshima, Phys. Rev. B **23**, 6625 (1981)
714. M. Takeshima, Phys. Rev. B **30**, 3302 (1984)
715. P.C. Findlay, C.R. Pidgeon, H. Pellemans, R. Kotitschke, B.N. Murdin, T. Ashley, A.D. Johnson, A.M. White, C.T. Elliott, Semicond. Sci. Technol. **14**, 1026 (1999)
716. D. Vignaud, J.F. Lampin, E. Lefebvre, M. Zaknoute, F. Mollot, Appl. Phys. Lett. **80**, 4151 (2002)
717. D.B. Laks, G.F. Neumark, S.T. Pantelides, Phys. Rev. B **42**, 5176 (1990)
718. P. Blood, J. Orton, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States* (Academic Press, San Diego, 1992)
719. D. Macdonald, A. Cuevas, Phys. Rev. B **67**, 075203 (2003)
720. D.H. Auston, Semicond. Semimet. **28**, 85 (1990)
721. A.A. Istratov, E.R. Weber, Appl. Phys. A **66**, 123 (1998)
722. A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber, Appl. Phys. A **69**, 13–44 (1999)
723. A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber, Appl. Phys. A **70**, 489–534 (2000)
724. J.S. Blakemore, Phys. Rev. **110**, 1301 (1958)
725. M.S. Tyagi, R. van Overstraeten, Solid State Electron. **26**, 577 (1983)
726. G. Bemschi, Phys. Rev. **100**, 523 (1955)
727. J. Frenkel, Phys. Rev. **54**, 647 (1938)
728. S. Bothra, S. Tyagi, S. K. Chandhi, J. M. Borrego, Solid State Electron. **34**, 47 (1991)
729. K. Kurita, T. Shingyouji, Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1) **38**, 5710 (1999)
730. M.J. Kerr, J. Schmidt, A. Cuevas, J.H. Bultman, J. Appl. Phys. **89**, 3821 (2001)
731. O. Hahneiser, M. Kunst, J. Appl. Phys. **85**, 7741 (1999)
732. D.E. Aspnes, Surf. Sci. **132**, 406 (1983)
733. C. Donolato, J. Appl. Phys. **54**, 1314 (1983)
734. T. Kieliba, S. Riepe, W. Warta, J. Appl. Phys. **100**, 063706 (2006)
735. J. Palm, J. Appl. Phys. **74**, 1169 (1993)
736. A.D. Kurtz, S.A. Kulin, B.L. Averbach, Phys. Rev. **101**, 1285 (1956)
737. E.A. Fitzgerald, D.G. Ast, P.D. Kirchner, G.D. Pettit, J.M. Woodall, J. Appl. Phys. **63**, 693 (1988)
738. M. Grundmann, J. Christen, D. Bimberg, A. Fischer-Colbrie, R. Hull, J. Appl. Phys. **66**, 2214 (1989)
739. T.F. Ciszek, T.H. Wang, R.W. Burrows, X. Wu, J. Alleman, Y.S. Tsuo, T. Bekkedahl, 23th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Rec., IEEE, New York, 1993, p. 101
740. R. Corkish, T. Puzzer, A.B. Sproul, K.L. Luke, J. Appl. Phys. **84**, 5473 (1998)
741. J.Y. Tsao, *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy* (Academic Press, San Diego, 1993)
742. M.L. Hitchman, K.F. Jensen (eds.), *Chemical Vapor Deposition* (Academic Press, San Diego, 1993)
743. P. George, *Chemical Vapor Deposition* (VDM Verlag Dr. Mueller, Saarbrücken, 2008)
744. G. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice* (Academic Press, San Diego, 1999)

745. R. Eason (ed.), *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials* (John Wiley & Sons, Hoboken, 2006)
746. P. Capper, M. Mauk (eds.), *Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials* (John Wiley & Sons, Chichester, 2007)
747. B.A. Joyce, J.H. Neave, P.J. Dobson, P.K. Larsen, *Phys. Rev. B* **29**, 814 (1984)
748. J.-T. Zettler, W. Richter, K. Ploska, M. Zorn, J. Rumberg, C. Meyne, M. Pristovsek, *Real Time Diagnostics of Semiconductor Surface Modifications by Reflectance Anisotropy Spectroscopy in Semiconductor Characterization — Present Status and Future Needs*, ed. by W. Bullis, D. Seiler, A. Diebold (AIP Press, Woodbury, New York, 1996), p. 537
749. J.-T. Zettler, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **35**, 27 (1997)
750. W. Zulehner, Status and future of silicon crystal growth. *Mat. Sci Engin. B* **4**, 1–10 (1989)
751. W. Zulehner, Historical overview of silicon crystal pulling development. *Mat. Sci Engin. B* **73**, 7–15 (2000)
752. B. Depuydt, A. Theuwis, I. Romandie, *Mat. Sci. Semicond. Process.* **9**, 437 (2006)
753. Virginia Semiconductor, www.virginiasemi.com
754. G.K. Teal, J.B. Little, *Phys. Rev.* **78**, 647 (1950)
755. W.G. Pfann, *Zone Melting* (John Wiley & Sons, New York, 1966)
756. H.J. Scheel, T. Fukuda (eds.), *Crystal Growth Technology* (John Wiley & Sons, New York, 2004)
757. Siltronic AG, Hanns-Seidel-Platz 4 81737 Munchen, Germany
758. K.A. Reinhardt, W. Kern, *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology* (William Andrew, New York, 2008)
759. W. Kern, *Semiconductor International*, April 1984, p. 94
760. A. Ishizaka, Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986)
761. J.C. Kim, J.-Y. Ji, J.S. Kline, J.R. Tucker, T.-C. Shen, *Appl. Surf. Sci.* **220**, 293 (2003)
762. H. Hartnagel, B.L. Weiss, *J. Mat. Sci.* **8**, 1061 (1973)
763. Z.F. Tomashik, N.V. Kusyak, V.N. Tomashik, *Inorg. Mat.* **38**, 434 (2002)
764. H. von Wenckstern, H. Schmidt, C. Hanisch, M. Brandt, C. Czekalla, G. Benndorf, G. Biehne, A. Rahm, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, *Phys. Stat. Sol. RRL* **1**, 129 (2007)
765. C. Weisbuch, Fundamental properties of III–V semiconductor twodimensional quantized structures: the basis for optical and electronic device applications, *Semicond. Semimet.* **24**, 1–133 (1987)
766. F.C. Frank, J.H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A* **198**, 205 (1949)
767. M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926)
768. I.N. Stranski, L. Krastanow, *Sitzungsberichte d. Akad. d. Wissenschaften in Wien, Abt. IIb, Band* **146**, 797 (1937)
769. E. Bauer, *Z. Kristallogr.* **110**, 372 (1958)
770. T. Shitara, D.D. Vvedensky, M.R. Wilby, J. Zhang, J.H. Neave, B.A. Joyce, *Phys. Rev. B* **46**, 6815 (1992)
771. A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999)
772. E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* **260**, 16 (2004)
773. M. Grundmann, T. Bontgen, M. Lorenz, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 14 (2010)
774. J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima, K. Fujiwara, A. Ishii, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3075 (2003)
775. P.J. Schuck, M.D. Mason, R.D. Grober, O. Ambacher, A.P. Lima, C. Miskys, R. Dimitrov, M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 952 (2001)
776. S. Heitsch, C. Bundesmann, G. Wagner, G. Zimmermann, A. Rahm, H. Hochmuth, G. Benndorf, H. Schmidt, M. Schubert, M. Lorenz, M. Grundmann, *Thin Solid Films* **496**, 234 (2006)

777. A. Strittmatter, S. Rodt, L. Reißmann, D. Bimberg, H. Schroder, E. Obermeier, T. Riemann, J. Christen, A. Krost, Appl. Phys. Lett. **78**, 727 (2001)
778. B.J. Rodriguez, A. Gruveman, A.I. Kingon, R.J. Nemanich, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett. **80**, 4166 (2002)
779. A. Dadgar, J. Blasing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, A. Krost, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1183 (2000)
780. J. Blasing, A. Reiher, A. Dadgar, A. Dietz, A. Krost, Appl. Phys. Lett. **81**, 2722 (2002)
781. Y.H. Lo, Appl. Phys. Lett. **59**, 2311 (2005)
782. J.E. Ayers, J. Electr. Mat. **37**, 1511–23 (2008)
783. C. Lynch, E. Chason, R. Beresford, L.B. Freund, K. Tetz, K.W.*Schwarz, J. Appl. Phys. **98**, 073532 (2005)
784. K. Sakamoto, T. Sakamoto, S. Nagao, G. Hashiguchi, K. Kuniyoshi, Y. Bando, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 666 (1987)
785. P.M.J. Marée, K. Nakagawa, F.M. Mulders, J.F. van der Veen, Surf. Sci. **191**, 305 (1987)
786. M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiras, R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989)
787. D. Kandel, E. Kaxiras, Solid State Phys. **54**, 219 (2000)
788. M. Ilg, D. Eißler, C. Lange, K. Ploog, Appl. Phys. A **56**, 397 (1993)
789. X. Yang, M.J. Jurkovic, J.B. Heroux, W.I. Wang, Electron. Lett. **35**, 1081 (1999)
790. T. Kageyama, T. Miyamoto, M. Ohta, T. Matsuura, Y. Matsui, T. Furuhashi, F. Koyama, Appl. Phys. Lett. **96**, 44 (2004)
791. H.J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, B. Dietrich, E. Bugiel, Phys. Rev. Lett. **69**, 450 (1992)
792. Ch. G. van der Walle, J. Neugebauer, Nature **423**, 626 (2003)
793. V. Gottschalch, G. Wagner, University of Leipzig, private communication (2006)
794. P. Offermans, Study of III-V semiconductor nanostructures by crosssectional scanning tunneling microscopy, PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2005
795. S.L. Chuang, *Physics of Optoelectronic Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1995)
796. Y.C. Chang, J.N. Schulman, Phys. Rev. B **31**, 2069 (1985)
797. R.C. Miller, D.A. Kleinman, A.C. Gossard, Phys. Rev. B **29**, 7085 (1984)
798. R.C. Miller, A.C. Gossard, W.T. Tsang, O. Munteanu, Phys. Rev. B **25**, 3871 (1982)
799. W.T. Masselink, Y.-Ch. Chang, H. Morkoc, Phys. Rev. B **28**, 7373 (1983)
800. D.B. Tran Thoai, R. Zimmermann, M. Grundmann, D. Bimberg, Phys. Rev. B **42**, 5906 (1990)
801. M.J.L.S. Haines, N. Ahmed, S.J.A. Adams, K. Mitchell, I.R. Agool, C.R. Pidgeon, B.C. Cavenett, E.P. O'Reilly, A. Ghiti, M.T. Emeny, Phys. Rev. B **43**, 11944 (1991)
802. K.J. Moore, G. Duggan, K. Woodbridge, C. Roberts, Phys. Rev. B **41**, 1090 (1990)
803. L. Esaki in *Recent Topics in Semiconductor Physics*, ed. by H. Kamimura, Y. Toyozawa (World Scientific, Singapore, 1983), pp. 1–71
804. R. Dingle, A.C. Gossard, W. Wiegmann, Phys. Rev. Lett. **34**, 1327 (1975)
805. A.L. Efros, F.G. Pikus, G.G. Samsonidze, Phys. Rev. B **41**, 8295 (1990)
806. F. Stern, S. Das Sarma, Phys. Rev. B **30**, 840 (1984)
807. J. Christen, D. Bimberg, Phys. Rev. B **42**, 7213 (1990)
808. L. Pfeiffer, K.W. West, Physica E **20**, 57 (2003)
809. M.S. Skolnick, J.M. Rorison, K.J. Nash, D.J. Mowbray, P.R. Tapster, S.J. Bass, A.D. Pitt, Phys. Rev. Lett. **58**, 2130 (1987)
810. D. Gammon, S. Rudin, T.L. Reinecke, D.S. Katzer, C.S. Kyono, Phys. Rev. B **51**, 16785 (1995)
811. E. Runge, R. Zimmermann, Adv. Solid State Phys. (Festkörperprobleme) **38**, 251 (1998)
812. E. Runge, Solid State Phys. **57**, 149 (2002)
813. M.S. Skolnick, E.G. Scott, B. Wakefield, G.J. Davies, Semicond. Sci. Technol. **3**, 365 (1988)
814. M. Grassi Alessi, F. Fragano, A. Patané, M. Capizzi, E. Runge, R. Zimmermann, Phys. Rev. B **61**, 10985 (2000)

815. Q. Li, S.J. Xu, W.C. Cheng, M.H. Xie, S.Y. Tong, C.M. Che, H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1810 (2001)
816. J. Hegarty, L. Goldner, M.D. Sturge, *Phys. Rev. B* **30**, 7346 (1984)
817. N.F. Mott, E.A. Davies, *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, 2nd edn. (Oxford University Press, New York, 1979)
818. T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, I. Akasaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part. 1* **36**, L382 (1997)
819. S.F. Chichibu, A.C. Abare, M.S. Minsky, S. Keller, S.B. Fleicher, J.E. Bowers, E. Hu, U.K. Mishra, L.A. Coldren, S.P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2005 (1998)
820. C. Morhain, T. Bretagnon, P. Lefebvre, X. Tang, P. Valvin, T. Guillet, B. Gil, T. Taliercio, M. Teisseire-Doninelli, B. Vinter, C. Deparis, *Phys. Rev. B* **72**, 241305(R) (2005)
821. J.A. Davis, L.V. Dao, X. Wen, C. Ticknor, P. Hannaford, V.A. Coleman, H.H. Tan, C. Jagadish, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, M. Yano, *Nanotechnology* **19**, 055205 (2008)
822. J. Spitzer, T. Ruf, M. Cardona, W. Dondl, R. Schorer, G. Abstreiter, E.E. Haller, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1565 (1994)
823. E. Berkowicz, D. Gershoni, G. Bahir, E. Lakin, D. Shilo, E. Zolotoyabko, A.C. Abare, S.P. Denbaars, L.A. Coldren, *Phys. Rev. B* **61**, 10994 (2000)
824. N. Akopian, G. Bahir, D. Gershoni, M.D. Craven, J.S. Speck, S.P. DenBaars, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 202104 (2005)
825. Q.-Y. Tong, U. Gosele, *Semiconductor Wafer Bonding* (John Wiley & Sons, New York, 1998)
826. M. Alexe, U. Gosele (eds.), *Wafer Bonding* (Springer, Berlin, 2004)
827. A. Reznicek, R. Scholz, S. Senz, U. Gosele, *Mater. Chem. Phys.* **81**, 277 (2003)
828. P. Kopperschmidt, S. Senz, G. Kastner, D. Hesse, U.M. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3181 (1998)
829. A. Jager, Exzitonen und Franz-Keldysh-Effekt im quaternären Halbleiter In-GaAsP/InP, PhD Thesis, Phillips-Universität Marburg, 1997
830. D.A.B. Miller, D.S. Chemla, T.C. Damen, A.C. Gossard, W. Wiegmann, T.H. Wood, C.A. Burrus, *Phys. Rev. B* **32**, 1043 (1985)
831. J.M. Luttinger, *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1956)
832. N. Miura, *Physics of Semiconductors in High Magnetic Fields* (Oxford University Press, Oxford, 2008)
833. M. Oestreich, S. Hallstein, A.P. Heberle, K. Eberl, E. Bauser, W.W. Ruhle, *Phys. Rev. B* **53**, 7911 (1996)
834. M.J. Snelling, E. Blackwood, C.J. McDonagh, R.T. Harley, C.T.B. Foxon, *Phys. Rev. B* **45**, 3922 (1992)
835. M. Schubert, *Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures: Phonons, Plasmons and Polaritons* (Springer, Heidelberg, 2004)
836. M. Schubert, T. Hofmann, C.M. Herzinger, *J. Opt. Soc. Am. A* **20**, 347 (2003)
837. B. Lax, J.G. Mavroid, H.J. Zeiger, R.J. Keys, *Phys. Rev.* **122**, 31 (1961)
838. W. Zawadzki, R. Lassnig, *Solid State Commun.* **50**, 537 (1984)
839. H.L. Stormer, R. Dingle, A.C. Gossard, W. Wiegmann, R.A. Logan, *Conf. Ser. — Inst. Phys.* **43**, 557 (1979)
840. A.B. Fowler, F.F. Fang, W.E. Howard, P.J. Stiles, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 901 (1966)
841. M.A. Paalanen, D.C. Tsui, A.C. Gossard, *Phys. Rev. B* **25**, 5566 (1982)
842. Physikalisch-Technische Bundesanstalt
843. K. V. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980)
844. G. Landwehr, *Physica E* **20**, 1 (2003)
845. E.O. Gobel, Semiconductor applications in metrology. *Adv. Solid State Phys. (Festkörperprobleme)* **39**, 1–12 (1999)
846. H. Bachmair, E.O. Gobel, G. Hein, J. Melcher, B. Schumacher, J. Schurr, L. Schweitzer, P. Warnecke, *Physica E* **20**, 14 (2003)

847. J.K. Jain, *Composite Fermions* (Cambridge University Press, 2007, Cambridge)
848. R.E. Prange, Phys. Rev. B **23**, 4802 (1981)
849. M. Buttiker, Phys. Rev. B **38**, 9375 (1988)
850. H. Aoki, T. Ando, Solid State Commun. **38**, 1079 (1981)
851. E. Ahlswede, P. Weitz, J. Weis, K. V. Klitzing, K. Eberl, Physica E **298**, 562 (2001)
852. K. Lier, R.R. Gerhardt, Phys. Rev. B **50**, 7757 (1994)
853. R.B. Laughlin, Phys. Rev. B **23**, 5632 (1981)
854. J.P. Eisenstein, H.L. Stormer, Science **248**, 1510 (1990)
855. J.K. Jain, Phys. Rev. Lett. **63**, 199 (1983)
856. J.K. Jain, Phys. Rev. B **41**, 7653 (1990)
857. H.L. Stormer, D. Tsui, A.C. Gossard, Rev. Mod. Phys. **71**, S298 (1999)
858. D. Weiss, M.L. Roukes, A. Menschig, P. Frambow, K. V. Klitzing, G. Weimann, Phys. Rev. Lett. **66**, 2790 (1991)
859. R.P. Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom. After-dinner speech on December 29, 1959 at the annual meeting of the American Physical Society at the California Institute of Technology
860. D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* (John Wiley & Sons, Chichester, 1999)
861. M. Grundmann (ed.), *Nano-Optoelectronics, Concepts, Physics and Devices*, (Springer, Heidelberg, 2002)
862. E. Kapon, M. Walther, J. Christen, M. Grundmann, C. Caneau, D.M. Hwang, E. Colas, R. Bhat, G.H. Song, D. Bimberg, Superlatt. Microstruct. **12**, 491 (1992)
863. M. Grundmann, J. Christen, M. Joschko, O. Stier, D. Bimberg, E. Kapon, Semicond. Sci. Technol. **9**, 1939 (1994)
864. L. Pfeiffer, K.W. West, H.L. Stormer, J.P. Eisenstein, K.W. Baldwin, D. Gershoni, J. Spectator, Appl. Phys. Lett. **56**, 1697 (1990)
865. M. Grundmann, D. Bimberg, Phys. Rev. B **55**, 4054 (1997)
866. W. Wegscheider, G. Schedelbeck, G. Abstreiter, M. Rother, M. Bichler, Phys. Rev. Lett. **79**, 1917 (1997)
867. A.P. Levitt (ed.), *Whisker Technology* (John Wiley & Sons, New York, 1970)
868. Zh.L. Wang (ed.), *Nanowires and Nanobelts – Materials, Properties and Devices*. Metal and Semiconductor Nanowires, vol. I and Nanowires and Nanobelts of Functional Materials, vol. II (Kluwer Academic, Boston, 2004)
869. M.T. Bjork, B.J. Ohlsen, T. Sass, A.I. Perrson, C. Thelander, M.H. Magnusson, K. Deppert, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, Appl. Phys. Lett. **80**, 1058 (2002)
870. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y.Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, Science **292**, 1897 (2001)
871. X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C. Lieber, Nature **421**, 241 (2003)
872. Zh.L. Wang, J. Song, Science **312**, 242 (2006)
873. M. Lorenz, J. Lenzner, E.M. Kaidashev, H. Hochmuth, M. Grundmann, Ann. Physik **13**, 39 (2004)
874. B.Q. Cao, J. Zúñiga-Pérez, N. Boukos, C. Czekalla, H. Hilmer, J. Lenzner, A. Travlos, M. Lorenz, M. Grundmann, Nanotechnology **20**, 305701 (2009)
875. M.V. Barton, J. Appl. Mech. **8**, A97 (1941)
876. E. Ertekin, P.A. Greaney, D.C. Chrzan, T.D. Sands, J. Appl. Phys. **97**, 114325 (2005)
877. F. Glas, Phys. Rev. B **74**, 121302 (2006)
878. X.Y. Kong, Zh.L. Wang, Appl. Phys. Lett. **84**, 975 (2004)
879. Zh.L. Wang, J. Phys.: Conf. Ser. **26**, 1 (2006)
880. M. Grundmann, E. Kapon, J. Christen, D. Bimberg, Electronic and optical properties of quasi one-dimensional carriers in quantum wires, J. Nonlinear Opt. Phys. and Mater. **4**, 99 (1995)
881. H.J. Xiang, J. Yang, J.G. Hou, Q. Zhu, Appl. Phys. Lett. **89**, 223111 (2006)

882. M. Grundmann, O. Stier, D. Bimberg, Phys. Rev. B **58**, 10557 (1998)
883. O. Stier, M. Grundmann, D. Bimberg, Phys. Rev. B **59**, 5688 (1999)
884. R. Santoprete, B. Koiller, R.B. Capaz, P. Kratzer, Q.K.K. Liu, M. Scheffler, Phys. Rev. B **68**, 235311 (2003)
885. Th. Maltezopoulos, A. Bolz, C. Meyer, C. Heyn, W. Hansen, M. Morgenstern, R. Wiesen-danger, Phys. Rev. Lett. **91**, 196804 (2003)
886. O. Stier, Theory of the optical properties of InGaAs/GaAs quantum dots in *Nano-Optoelectronics, Concepts, Physics, Devices*, ed. by M. Grundmann (Springer, Berlin, 2002)
887. L.P. Kouwenhoven, N.C. van der Vaart, A.T. Johnson, W. Kool, C.J.P.M. Harmans, J.G. Williamson, A.A.M. Staring, C.T. Foxon, Z. Phys. B **85**, 367-73 (1991)
888. S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der Hage, L.P. Kouwenhoven, Phys. Rev. Lett. **77**, 3613 (1996)
889. N. Horiguchi, T. Futatsugi, Y. Nakata, N. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **70**, 2294 (1997)
890. A. Forchel, R. Steffen, M. Michel, A. Pecher, T.L. Reinecke, *Proc. 23rd Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, Berlin (Germany), ed. by M. Scheffler, R. Zimmermann (World Scientific, Singapore, 1996), p. 1285
891. K.C. Rajkumar, K. Kaviani, J. Chen, P. Chen, A. Madhukar, D. Rich, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **263**, 163 (1992)
892. W. Weller, private communication (2006)
893. M. Grundmann, Adv. Solid State Phys. (Festkorperprobleme) **35**, 123 (1996)
894. V.A. Shchukin, N.N. Ledentsov, D. Bimberg, *Epitaxy of Nanostructures* (Springer, Heidelberg, 2004)
895. V.A. Shchukin, D. Bimberg, Phys. Rev. Lett. **75**, 2968 (1995)
896. N. Moll, M. Scheffler, E. Pehlke, Phys. Rev. B **58**, 4566 (1998)
897. D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars, P.M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993)
898. D.M. Bruls, P.M. Koenraad, H.W.M. Salemink, J.H. Wolter, M. Hopkinson, M.S. Skolnick, Appl. Phys. Lett. **82**, 3758 (2003)
899. Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, N. Kobayashi, Phys. Rev. Lett. **75**, 2542 (1995)
900. S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdts, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, H.L. Hartnagel, Science **285**, 1551 (1999)
901. F. Frost, A. Schindler, F. Bigl, Phys. Rev. Lett. **85**, 4116 (2000)
902. R. Gago, L. Vázquez, R. Cuerno, M. Varela, C. Ballesteros, J.M. Albella, Appl. Phys. Lett. **78**, 3316 (2001)
903. R. Gago, L. Vázquez, O. Plantevin, T.H. Metzger, J. Muñoz-García, R. Cuerno, M. Castro, Appl. Phys. Lett. **89**, 233101 (2006)
904. B. Ziberi, F. Frost, B. Rauschenbach, Th. Hoche, Appl. Phys. Lett. **87**, 033113 (2005)
905. W.L. Chan, E. Chason, J. Appl. Phys. **101**, 121301-1-46 (2007)
906. B. Ziberi, F. Frost, Th. Hoche, B. Rauschenbach, Phys. Rev. B **72**, 235310 (2005)
907. O. Stier, A. Schliwa, R. Heitz, M. Grundmann, D. Bimberg, Phys. Stat. Sol. (B) **224**, 115 (2001)
908. D.J.P. Ellis, R.M. Stevenson, R.J. Young, A.J. Shields, P. Atkinson, D.A. Ritchie, Appl. Phys. Lett. **90**, 011907 (2007)
909. B. Urbaszek, R.J. Warburton, K. Karrai, B.D. Gerardot, P.M. Petroff, J.M. Garcia, Phys. Rev. Lett. **90**, 247403 (2003)
910. R.J. Warburton, C. Schaflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J.M. Garcia, W. Schoenfeld, P.M. Petroff, Nature **405**, 926 (2000)
911. F. Findeis, A. Zrenner, G. Böhm, G. Abstreiter, Solid State Commun. **114**, 227 (2000)
912. L. Besombes, Y. Leger, L. Maingault, D. Ferrand, H. Mariette, Phys. Rev. Lett. **93**, 207403-1 (2004)

913. M. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123–R152 (2005)
914. W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* **442**, 759 (2006)
915. V.M. Fridkin, *Ferroelectric Semiconductors* (translated from Russian) (Plenum, New York, 1980)
916. Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications* (North Holland, Amsterdam, 1991)
917. K. Rabe, Ch. H. Ahn, J.-M. Triscone (eds.), *Physics of Ferroelectrics*. Topics in Applied Physics, vol. 105 (Springer, Berlin, 2007)
918. Nils Ashcroft, Cornell University, private communication (2006)
919. R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, *Solid State Commun.* **6**, 715 (1968)
920. R.E. Cohen, *Nature* **358**, 136 (1992)
921. G. Shirane, S. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **6**, 265 (1951)
922. W.J. Merz, *Phys. Rev.* **76**, 1221 (1949)
923. D.K. Agrawal, C.H. Perry, *Phys. Rev. B* **4**, 1893 (1971)
924. G. Rupprecht, R.O. Bell, *Phys. Rev.* **135**, A748 (1964)
925. M.E. Lines, *Phys. Rev.* **177**, 819 (1969)
926. W.J. Merz, *Phys. Rev.* **91**, 513 (1953)
927. P.W. Forsbergh, Jr., *Phys. Rev.* **76**, 1187 (1949)
928. C. Gahwiller, *Phys. Condens. Mater.* **6**, 269 (1967)
929. G. Arlt, P. Quadflieg, *Phys. Stat. Sol.* **25**, 323 (1968)
930. M. Grundmann, O. Stier, D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **50**, 14187 (1994)
931. D.L. Smith, C. Mailhot, *J. Appl. Phys.* **63**, 2717 (1988)
932. A. Al-Yacoub, L. Bellaiche, S.-H. Wei, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 057601 (2002)
933. J.G. Gualtieri, J.A. Kosinski, A. Ballato, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **41**, 53 (1994)
934. O. Ambacher, private communication (2005)
935. P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H.T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, K.H. Ploog, *Nature* **406**, 865 (2000)
936. C.Q. Chen, V. Adivarahan, J.W. Yang, M. Shatalov, E. Kuokstis, M.A. Khan, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **42**, L1039 (2003)
937. R. Sharma, P.M. Pattison, H. Masui, R.M. Farrel, T.J. Baker, B.A. Haskell, F. Wu, S.P. DenBaars, J.S. Speck, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 231110 (2005)
938. S.-H. Park, *J. Appl. Phys.* **91**, 9904 (2002)
939. H. Sato, R.B. Chung, H. Hirasawa, N. Fellows, H. Masui, F. Wu, M. Saito, K. Fujito, J.S. Speck, S.P. DenBaars, S. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 221110 (2008)
940. A.D. Andreev, E.P. O'Reilly, *Phys. Rev. B* **62**, 15851 (2000)
941. J.K. Furdyna, J. Kossut (eds.), *Diluted magnetic semiconductors*, *Semicond. Semimet.* **25** (1988)
942. D. Awschalom, D. Loss, N. Samarth (eds.), *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*. Nanoscience and Technology (Springer, Berlin, 2002)
943. S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A. Boatner, *J. Appl. Phys.* **93**, 1 (2003)
944. I. Tsubokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **15**, 1664 (1960)
945. B.T. Matthias, R.M. Bozorth, J.H. van Vleck, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 160 (1961)
946. G. Guntherodt, *Phys. Cond. Matter* **18**, 37–78 (1974)
947. P.G. Steeneken, New light on EuO thin films: preparation, transport, magnetism and spectroscopy of a ferromagnetic semiconductor, PhD Thesis, Rijksuniversiteit Groningen, 2002
948. P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K.A. Gschneider Jr., L. Eyring, Chap. 19, (1979), p. 507

949. T. Fukumura, H. Toyosaki, Y. Yamada, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S103 (2005)
950. W. Giriat, J.K. Furdyna, Crystal structure, composition, and materials preparation of diluted magnetic semiconductors in Ref. [934], p. 1
951. C. Rigaux, Magneto-optics in narrow gap diluted magnetic semiconductors in Ref. [934], p. 229
952. C. Domb, N.W. Dalton, *Proc. Phys. Soc. London* **89**, 859 (1966)
953. C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951)
954. H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3002 (1998)
955. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000)
956. H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L.L. Chang, L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989)
957. H. Ohno, M. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, L.L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2664 (1992)
958. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996)
959. Y.-J. Zhao, P. Mahadevan, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3753 (2004)
960. H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, *Nature* **408**, 944 (2000)
961. S.T.B. Goennenwein, Th.A. Wassner, H. Huebl, M.S. Brandt, J.B. Philipp, M. Opel, R. Gross, A. Koeder, W. Schoch, A. Waag, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 227202 (2004)
962. P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, *Nature Mater.* **2**, 673–77 (2003)
963. M. Dăianu, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, G. Benndorf, D. Spemann, A. Setzer, P. Esquinazi, A. Poppl, H. von Wenckstern, K.-W. Nielsen, R. Gross, H. Schmid, W. Mader, G. Wagner, M. Grundmann, *J. Magn. and Magn. Mat.* **307**, 212 (2006)
964. E.I. Rashba, *Physica E* **20**, 189 (2004)
965. M.I. Dyakonov, V.I. Perel, *Sov. Phys. Solid State* **13**, 3023 (1972)
966. S. Datta, B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990)
967. A.T. Kanbicki, O.M.J. van 't Erve, R. Magno, G. Kioseoglou, C.H. Li, B.T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4092 (2003)
968. B.T. Jonker, S.C. Erwin, A. Petrou, A.G. Petukhov, *MRS Bull.* **28**(10), 740 (2003)
969. C.L. Braun, *Organic Semiconductors*. Handbook on Semiconductors, vol. 3 (North Holland, Amsterdam, 1982), pp. 857–73
970. W. Brütting (ed.), *Physics of Organic Semiconductors* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005)
971. Th.U. Kampen, *Low Molecular Weight Organic Semiconductors* (Wiley-VCH, Weinheim, 2009)
972. D. Braun, A. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982 (1991)
973. A. McL. Mathieson, J. Monteath Robertson, V.C. Sinclair, *Acta Cryst.* **3**, 245 (1950)
974. N. Karl, High purity organic molecular crystals in *Crystals: Growth, Properties and Applications*, vol. 4, ed. by H.C. Freyhardt (Springer, Berlin, 1980), p. 1
975. N. Karl, *J. Cryst. Growth* **99**, 1009 (1990)
976. Ch. Kloc, P.G. Simpkins, T. Siegrist, R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth* **182**, 416 (1997)
977. R.A. Laudise, Ch. Kloc, P.G. Simpkins, T. Siegrist, *J. Cryst. Growth* **187**, 449 (1998)
978. M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 984 (2004)
979. M. Campione, R. Ruggerone, S. Tavazzi, M. Moret, *J. Mat. Chem.* **15**, 2437 (2005)
980. A. Curioni, W. Andreoni, R. Treusch, F.J. Himpsel, E. Haskal, P. Seidler, C. Heske, S. Kakar, T. van Buuren, L.J. Terminello, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1575 (1998)
981. J. Monteath Robertson, V.C. Sinclair, J. Trotter, *Acta Cryst.* **14**, 697 (1961)
982. M. Oehzelt, A. Aichholzer, R. Resel, G. Heimel, E. Venuti, R.G. Della Valle, *Phys. Rev. B* **74**, 104103 (2006)
983. A. Kahn, N. Koch, W. Gao, *J. Polymer Sc.: Part B: Polymer Phys.* **41**, 2529–48 (2003)

984. B.A. Gregg, S.-G. Chen, H.M. Branz, Appl. Phys. Lett. **84**, 1707 (2004)
985. M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett. **73**, 3202 (1998)
986. B.A. Gregg, S.-G. Chen, R.A. Cormier, Chem. Mater. **16**, 4586 (2004)
987. G.F. Neumark, Phys. Rev. B **5**, 408 (1972)
988. A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.-P. Su, Rev. Mod. Phys. **60**, 781 (1988)
989. P.W.M. Blom, M.C.J.M. Vissenberg, Mat. Sci Engin. **27**, 53 (2000)
990. L.B. Schein, Phys. Rev. B **15**, 1024 (1977)
991. L.B. Schein, C.B. Duke, A.R. McGhie, Phys. Rev. Lett. **40**, 197 (1978)
992. L. Li, G. Meller, H. Kosina, Microelectr. J. **38**, 47 (2007)
993. Y. Kawasumi, I. Akai, T. Karasawa, Int. J. Mod. Phys. B **15**, 3825 (2001)
994. M.A. Baldo, S.R. Forrest, Phys. Rev. B **62**, 10958 (2000)
995. W. Humbs, H. Zhang, M. Glasbeek, Chem. Phys. **254**, 319 (2000)
996. Z. Vardeny, E. Ehrenfreund, J. Shinar, F. Wudl, Phys. Rev. B **35**, 2498 (1987)
997. J.-W. van der Horst, P.A. Bobbert, M.A.J. Michels, Phys. Rev. B **66**, 035206 (2002)
998. A. Baldo, D.F. O'Brien, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Phys. Rev. B **60**, 14422 (1999)
999. M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Nature **403**, 750 (2000)
1000. M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **75**, 4 (1999)
1001. A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Nature **395**, 151 (1998)
1002. C. Adachi, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, J. Appl. Phys. **90**, 5048 (2001)
1003. T. Forster, Discuss. Faraday Soc. **27**, 7-17 (1959)
1004. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science **306**, 666 (2004)
1005. K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, PNAS **102**, 10451 (2005)
1006. J.S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, Science **315**, 490 (2007)
1007. Ch.L. Kane, Nature **438**, 168 (2005)
1008. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005)
1009. onnes.ph.man.ac.uk/~kostya/Graphene.html
1010. P.R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947)
1011. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial, London, 1998)
1012. S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejon, Phys. Rev. B **66**, 035412 (2002)
1013. L. Wirtz, A. Rubio, Solid State Commun. **131**, 141 (2004)
1014. A. Bostwick, T. Ohta, Th. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Nature Physics **3**, 36 (2006)
1015. B. Partoens, F.M. Peeters, Phys. Rev. B **74**, 075404 (2006)
1016. T. Ohta, A. Bostwick, Th. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Science **313**, 951 (2006)
1017. S.V. Vonsovsky, M.I. Katsnelson, *Quantum Solid State Physics* (Springer, New York, 1989)
1018. M.S. Sercheli, Y. Kopelevich, R. Ricardo da Silva, J.H.S. Torres, C. Rettori, Solid State Commun. **121**, 579 (2002)
1019. K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Solid State Commun. **146**, 351 (2008)
1020. K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim, Science Express 15 Feb 2007, 1, 2007
1021. O. Klein, Z. Phys. **53**, 157 (1929)
1022. A. Calogeracos, N. Dombey, History and physics of the Klein paradox. Contemp. Phys. **40**, 313-21 (1999)

1023. M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Nature Physics* **2**, 620 (2006)
1024. Y. Miyamoto, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **52**, 14971 (1995)
1025. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991)
1026. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993)
1027. S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties* (Wiley-VCH, Berlin, 2004)
1028. J. Kiti, V. Zolyomi, M. Kertesz, G. Sun, *New J. Phys.* **5**, 125 (2003)
1029. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992)
1030. M.-F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, R.S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5552 (2000)
1031. S. Ogata, Y. Shibutani, *Phys. Rev. B* **68**, 165409 (2003)
1032. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *MRS Symp. Proc.* **247**, 333 (1992)
1033. J.W. Mintmire, C.T. White, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2506 (1989)
1034. N. Hamada, S.-I. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992)
1035. X. Blase, Lorin X. Benedict, Eric L. Shirley, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878 (1994)
1036. N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, *Science* **269**, 966 (1995)
1037. R.S. Lee, J. Gavillet, M.L. de la Chapelle, A. Loiseau, J.-L. Cochon, D. Pigache, J. Thibault, F. Willaime, *Phys. Rev. B* **64**, 121405(R) (2001)
1038. A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **49**, 5081 (1994)
1039. L. Wirtz, V. Olevano, A.G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, *AIP Conf. Proc.* **685**, 406 (2003)
1040. A. Grüneis, R. Saito, G.G. Samsonidze, T. Kimura, M.A. Pimenta, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **67**, 165402 (2003)
1041. S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman, *Science* **298**, 2361 (2002)
1042. H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, C. Thomsen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177401 (2004)
1043. C. Thomsen, S. Reich, *Raman Scattering in Carbon Nanotubes, Light Scattering in Solids IX*, ed. by M. Cardona, R. Merlin, *Topics Appl. Phys.* vol. 108 (Springer, Berlin, 2007), p. 115
1044. R.R. Willey, *Practical Design and Production of Optical Thin Films* (CRC Press, London, 2002)
1045. J.M. Bendickson, J.P. Dowling, M. Scalora, *Phys. Rev. E* **53**, 4107 (1996)
1046. J. Gottmann, A. Husmann, T. Klotzbücher, E.W. Kreutz, *Surf. Coat. Tech.* **100–101**, 415 (1998)
1047. J. Sellmann, Ch. Sturm, R. Schmidt-Grund, Ch. Czekalla, J. Lenzner, H. Hochmuth, B. Rheinlander, M. Lorenz, M. Grundmann, *Phys. Stat. Sol. (C)* **5**, 1240 (2008)
1048. C.M. Soukoulis (ed.), *Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century*, NATO Science Series C, vol. 563 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996)
1049. J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn, *Photonic Crystals* (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1995)
1050. K. Busch, S. Lolkens, R.B. Wehrspohn, H. Foll (eds.), *Photonic Crystals* (Wiley-VCH, Berlin, 1994)
1051. E.-X. Ping, *J. Appl. Phys.* **76**, 7188 (1994)
1052. B. Rauschenbach, *Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung, Leipzig, private communication* (2006)
1053. N. Kaiser, *Fraunhofer-Institute for Applied Optics, Jena, Germany*
1054. K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3152 (1990)
1055. O. Toader, S. John, *Science* **292**, 1133 (2001)
1056. S.R. Kennedy, M.J. Brett, O. Toader, S. John, *Nano Lett.* **2**, 59 (2002)
1057. K. Busch, S. John, *Phys. Rev. E* **58**, 3896 (1998)

1058. E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, K.M. Leung, Phys. Rev. Lett. **67**, 2295 (1991)
1059. K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis, R. Biswas, M. Sigalas, Solid State Commun. **89**, 413 (1994)
1060. A. Chutinan, S. Noda, Phys. Rev. B **57**, R2006 (1998)
1061. S. Fan, P.R. Villeneuve, R.D. Meade, J.D. Joannopoulos, Appl. Phys. Lett. **65**, 1466 (1994)
1062. H.S. Sozuer, J.W. Haus, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 296 (1993)
1063. H.S. Sozuer, J.W. Haus, R. Inguva, Phys. Rev. B **45**, 13962 (1992)
1064. S. John, K. Busch, J. Lightw. Techn. **17**, 1931 (1999)
1065. F. Garcia-Santamaria, C. Lopez, F. Meseguer, F. Lopez-Tejiera, J. Sanchez-Dehesa, H.T. Miyazaki, Appl. Phys. Lett. **79**, 2309 (2001)
1066. A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S.W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. van Driel, Nature **405**, 437 (2000)
1067. A.F. Koenderink, A. Lagendijk, W.L. Vos, Phys. Rev. B **72**, 153102 (2005)
1068. Y. Zhu, Q. Wu, S. Morin, T.W. Mossberg, Phys. Rev. Lett. **65**, 1200 (1990)
1069. C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, Y. Arakawa, Phys. Rev. Lett. **69**, 3314 (1992)
1070. M. Loncar, D. Nedeljkovic, T. Doll, J. Vucovic, A. Scherer, T.P. Pearsall, Appl. Phys. Lett. **77**, 1937 (2000)
1071. V. Savona, Z. Hadril, A. Quattropani, P. Schwendimann, Phys. Rev. B **49**, 8774 (1994)
1072. G. Khitrova, H.M. Gibbs, F. Jahnke, M. Kira, S.W. Koch, Rev. Mod. Phys. **71**, 1591 (1999)
1073. M.S. Skolnick, T.A. Fisher, D.M. Whittaker, Semicond. Sci. Technol. **13**, 645 (1998)
1074. P.J. Klar, G. Rowland, P.J.S. Thomas, A. Onischenko, T.E. Sale, T.J.C. Hosea, R. Grey, Phys. Rev. B **59**, 2894 (1999)
1075. J.J. Baumberg, P.G. Savvidis, R.M. Stevenson, A.I. Tartakovskii, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, J.S. Roberts, Phys. Rev. B **62**, R16247 (2000)
1076. A. Kavokin, G. Malpuech, B. Gil, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **8**, 3 (2003)
1077. Le Si Dang, D. Heger, R. André, F. Boeuf, R. Romestain, Phys. Rev. Lett. **81**, 3920 (1998)
1078. A. Pawlis, D.J. As, D. Schikora, J. Schormann, K. Lischka, Phys. Stat. Sol. (C) **1**, 202 (2004)
1079. T. Tawara, H. Gotoh, T. Akasaka, N. Kobayashi, T. Saitoh, Phys. Rev. Lett. **92**, 256402 (2004)
1080. N. Antoine-Vincent, F. Natali, D. Byrne, P. Disseix, A. Vasson, J. Leymarie, F. Semond, J. Massies, Superlatt. Microstruct. **36**, 599 (2004)
1081. E. Feltn, G. Christmann, R. Butte, J.-F. Carlin, M. Mosca, N. Grandjean, Appl. Phys. Lett. **89**, 071107 (2006)
1082. F. Semond, I. R. Sellers, F. Natali, D. Byrne, M. Leroux, J. Massies, N. Ollier, J. Leymarie, P. Disseix, A. Vasson, Appl. Phys. Lett. **87**, 021102 (2005)
1083. R. Schmidt-Grund, B. Rheinlander, C. Czekalla, G. Benndorf, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, Appl. Phys. B **93**, 331 (2008)
1084. P.G. Savvidis, J.J. Baumberg, R.M. Stevenson, M.S. Skolnick, D.M. Whittaker, J.S. Roberts, Phys. Rev. Lett. **84**, 1547 (2000)
1085. S.L. McCall, A.F.J. Levi, R.E. Slusher, S.J. Pearton, R.A. Logan, Appl. Phys. Lett. **60**, 289 (1992)
1086. R.P. Wang, M.-M. Dumitrescu, J. Appl. Phys. **81**, 3391 (1997)
1087. A.F.J. Levi, R.E. Slusher, S.L. McCall, J.L. Glass, S.J. Pearton, R.A. Logan, Appl. Phys. Lett. **62**, 561 (1993)
1088. S.-K. Kim, S.-H. Kim, G.-H. Kim, H.-G. Park, D.-J. Shin, Y.-H. Lee, Appl. Phys. Lett. **84**, 861 (2004)
1089. E. Peter, P. Senellart, D. Martrou, A. Lemaître, J. Hours, J. M. Gerard, J. Bloch, Phys. Rev. Lett. **95**, 067401 (2005)
1090. J.M. Gerard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, V. Thierry-Mieg, Phys. Rev. Lett. **81**, 1110 (1998)

1091. E.M. Purcell, Phys. Rev. **69**, 681 (1946)
1092. A. Kiraz, P. Michler, C. Becher, B. Gayral, A. Imamoglu, Lidong Zhang, E. Hu, W.V. Schoenfeld, P.M. Petroff, Appl. Phys. Lett. **78**, 3932 (2001)
1093. J.U. Nockel, A.D. Stone, Nature **385**, 45 (1997)
1094. C. Gmachl, F. Capasso, E.E. Narimanov, J.U. Nockel, A.D. Stone, J. Faist, D.L. Sivco, A.Y. Cho, Science **280**, 1556 (1998)
1095. G.D. Chern, H.E. Tureci, A. Douglas Stone, R.K. Chang, M. Kneissl, N.M. Johnson, Appl. Phys. Lett. **83**, 1710 (2003)
1096. S.-Y. Lee, S. Rim, J.-W. Ryu, T.-Y. Kwon, M. Choi, C.-M. Kim, Phys. Rev. Lett. **93**, 164102 (2004)
1097. M. Kneissl, M. Teepe, N. Miyashita, N.M. Johnson, G.D. Chern, R.K. Chang, Appl. Phys. Lett. **84**, 2485 (2004)
1098. T. Nobis, E.M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, M. Grundmann, Phys. Rev. Lett. **93**, 103903 (2004)
1099. F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, Physica B **908**, 308–310, (2001)
1100. J. Wiersig, Phys. Rev. A **67**, 023807 (2003)
1101. C. Czekalla, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Cao, M. Lorenz, M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. **92**, 241102 (2008)
1102. F. Streintz, Ann. Physik **314**, 854 (1902)
1103. H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films* (Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 1995)
1104. MRS Bulletin, August 2000 issue
1105. T. Minami, Semicond. Sci. Technol. **20**, S35–S44 (2005)
1106. R.G. Gordon, MRS Bull. **8**, 52 (2000)
1107. H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature **389**, 939 (1997)
1108. M. Marezio, Acta Cryst. **20**, 723 (1966)
1109. S.H. Brewer, S. Franzen, Chem. Phys. **300**, 285 (2004)
1110. O.N. Mryasov, A.J. Freeman, Phys. Rev. B **64**, 233111 (2001)
1111. K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Nature **432**, 488 (2004)
1112. H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, Thin Solid Films **445**, 263 (2003)
1113. T. Minami, S. Suzuki, T. Miyata, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **666**, F1.3.1 (2001)
1114. D.S. Ginley, C. Bright, MRS Bull. **8**, 15 (2000)
1115. J.R. Bellingham, W.A. Phillips, C.J. Adkins, J. Mat. Sci. Lett. **11**, 263 (1992)
1116. H.K. Henisch, Rectifying Semiconductor Contacts (Oxford University Press (Clarendon), London, 1957)
1117. J.R. Macdonald, Solid State Electron. **5**, 11 (1962)
1118. F.A. Padovani, The voltage–current characteristic of metal–semiconductor contacts. Semicond. Semimet. **7**, 75 (1971)
1119. E.H. Rhoderick, Inst. Phys. Conf. Ser. **22**, 3 (1974)
1120. E.H. Rhoderick, R.H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts* (Oxford Press, 1988)
1121. A.M. Cowley, S.M. Sze, J. Appl. Phys. **36**, 3212 (1965)
1122. A. Dimoulas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, E.K. Evangelou, Appl. Phys. Lett. **89**, 252110 (2006)
1123. C.A. Mead, *Ohmic Contacts to Semiconductors*, ed. by B. Schwartz (Electrochemical Society, New York, 1969), pp. 3–16
1124. S. Kurtin, T.C. McGill, C.A. Mead, Phys. Rev. Lett. **22**, 1433 (1969)
1125. C.A. Mead, Phys. Lett. **18**, 218 (1965)
1126. J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 (1947)

1127. W. Monch, 125 years of metal-semiconductor contacts: where do we stand? *Adv. Solid State Phys. (Festkorperprobleme)* **39**, 13–24 (1999)
1128. W. Schottky, *Phys. Z.* **15**, 872 (1914)
1129. S.M. Sze, C.R. Crowell, D. Kahng, *J. Appl. Phys.* **35**, 2534 (1964)
1130. A.M. Goodman, *J. Appl. Phys.* **34**, 329 (1963)
1131. C. Opdorp, *Solid State Electron.* **11**, 397 (1968)
1132. M. Schmidt, R. Pickenhain, M. Grundmann, *Solid State Electron.* **51**, 1002 (2007)
1133. S. Dueñas, M. Jaraiz, J. Vicente, E. Rubio, L. Bailon, J. Barbolla, *J. Appl. Phys.* **61**, 2541 (1987)
1134. D.L. Losee, *J. Appl. Phys.* **46**, 2204 (1975)
1135. M.P. Verkhovodov, H.P. Peka, D.A. Pulemyotov, *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 1842 (1993)
1136. F.D. Auret, J.M. Nela, M. Hayesa, L. Wua, W. Weschb, E. Wendlerb, *Superlatt. Microstruct.* **39**, 17 (2006)
1137. M. Schmidt, M. Ellguth, C. Czekalla, H. von Wenckstern, R. Pickenhain, M. Grundmann, G. Brauer, W. Skorupa, M. Helm, Q. Gu, Ch.Ch. Ling, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 1597 (2009)
1138. C. Wagner, *Phys. Z* **32**, 641 (1931)
1139. W. Schottky, E. Spenke, *Wiss. Veroff. Siemens Werke* **18**, 225 (1939)
1140. H.A. Bethe, *MIT Radiation Lab. Report* 43–12 (1942)
1141. J.H. Werner, H.H. Guttler, *J. Appl. Phys.* **69**, 1522 (1991)
1142. H. von Wenckstern, G. Biehne, R. Abdel Rahman, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 092102 (2006)
1143. J.H. Werner, *Appl. Phys. A* **47**, 291 (1988)
1144. F.A. Padovani, G.G. Summer, *J. Appl. Phys.* **36**, 3744 (1965)
1145. F.A. Padovani, R. Stratton, *Solid State Electron.* **9**, 695 (1966)
1146. W. Monch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1867 (1999)
1147. C.R. Crowell, S.M. Sze, *Solid State Electron.* **9**, 1035 (1966)
1148. C.R. Crowell, M. Beguwala, *Solid State Electron.* **14**, 1149 (1971)
1149. J.M. Andrews, M.P. Lepselter, *Solid State Electron.* **13**, 1011 (1970)
1150. T. Sanada, O. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, L491 (1980)
1151. N. Braslau, J.B. Gunn, J.L. Staples, *Solid State Electron.* **10**, 381 (1967)
1152. A.Y.C. Yu, *Solid State Electron.* **13**, 239 (1970)
1153. C.Y. Chang, Y.K. Fang, S.M. Sze, *Solid State Electron.* **14**, 541 (1971)
1154. C.L. Chen, L.J. Mahoney, M.C. Finn, R.C. Brooks, A. Chu, J.G. Mavroides, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 535 (1986)
1155. V.L. Rideout, *Solid State Electron.* **18**, 541 (1975)
1156. B.C. Sharma, Ohmic contacts to III–V compound semiconductors. *Semicond. Semimet.* **15**, 1–38 (1981)
1157. G.Y. Robinson, *Solid State Electron.* **18**, 331 (1975)
1158. C.M. Heller, I.H. Campbell, D.L. Smith, N.N. Barashkov, J.P. Ferraris, *J. Appl. Phys.* **81**, 3227 (1997)
1159. I.H. Campbell, T.W. Hagler, D.L. Smith, J.P. Ferraris, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1900 (1996)
1160. I.H. Campbell, D.L. Smith, *Physics of organic electronic devices*, *Solid State Phys.* **55**, 1 (2001)
1161. Frieder Baumann, *Lucent Technologies Bell Labs.*
1162. C.G.B. Garrett, W.H. Brattain, *Phys. Rev.* **99**, 376 (1955)
1163. A.S. Grove, B.E. Deal, E.H. Snow, C.T. Shah, *Solid State Electron.* **8**, 145 (1965)
1164. B.E. Deal, E.H. Snow, C.A. Mead, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1873 (1966)
1165. W.M. Werner, *Solid State Electron.* **17**, 769 (1974)
1166. J.F. Guillemoles, I. Lubomirsky, I. Riess, D. Cahen, *J. Phys. Chem.* **99**, 14486 (1995)
1167. W.F. O'Hearn, Y.F. Chang, *Solid State Electron.* **13**, 473 (1970)

1168. M. Grundmann, *Solid State Electron.* **49**, 1446 (2005)
1169. H.K. Gummel, *Solid State Electron.* **10**, 209 (1967)
1170. J.L. Moll, *Physics of Semiconductors* (McGraw-Hill, New York, 1964)
1171. M.J.O. Strutt, *Semiconductor Devices*, vol. 1 (Academic, New York, 1966), Chap. 2
1172. S. Mahadevan, S.M. Hardas, G. Suryan, *Phys. Stat. Sol. (A)* **8**, 335 (1971)
1173. D. Lausch, K. Petter, H. von Wenckstern, M. Grundmann, *Phys. Stat. Sol. RRL* **3**, 70 (2009)
1174. W. Fulop, *Solid State Electron.* **10**, 39 (1967)
1175. S.M. Sze, G. Gibbons, *Appl. Phys. Lett.* **8**, 111 (1966)
1176. B.J. Baliga, S.K. Ghandhi, *Solid State Electron.* **19**, 739 (1976)
1177. M.H. Lee, S.M. Sze, *Solid State Electron.* **23**, 1007 (1980)
1178. A. Goetzberger, B. McDonald, R.H. Haitz, R.M. Scarlet, *J. Appl. Phys.* **34**, 1591 (1963)
1179. B.J. Baliga, *Modern Power Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1987)
1180. B.J. Baliga, *Fundamentals of Power Semiconductor Devices* (Springer, Berlin, 2008)
1181. S.M. Sze, G. Gibbons, *Solid State Electron.* **9**, 831 (1966)
1182. J. Yang, J. Shen, *J. Appl. Phys.* **85**, 2699 (1999)
1183. J. Staudigel, M. Stobel, F. Steuber, J. Simmerer, *J. Appl. Phys.* **86**, 3895 (1999)
1184. J. Blochwitz, Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers, PhD Thesis, Technische Universität Dresden, 2001
1185. K. Harada, A.G. Werner, M. Pfeiffer, C.J. Bloom, C.M. Elliott, K. Leo, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036601 (2005)
1186. S.A. Van Slyke, C.H. Chen, C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160 (1996)
1187. T. Oyamada, H. Yoshizaki, H. Sasabe, C. Adachi, *Chem. Lett.* **33**, 1034 (2004)
1188. Virginia Diodes, Inc., www.virginiadiodes.com
1189. A. Dearn, L. Devlin, Plextek Ltd., UK
1190. *Tuning varactors*, Application Note, MicroMetrics Inc., Londonderry, NH, USA
1191. *BY329 Product Specifications*, Philips Semiconductors (1998)
1192. *Step recovery diodes*, Application Note, MicroMetrics Inc., Londonderry, NH, USA
1193. M.R.T. Tan, S.Y. Yang, D.E. Mars, J.L. Moll, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA (1991)
1194. E.O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* **12**, 181 (1959)
1195. L. Esaki, Y. Miyahara, *Solid State Electron.* **1**, 13 (1960)
1196. N. Holonyak Jr., I.A. Lesk, R.N. Hall, J.J. Tiemann, H. Ehrenreich, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 167 (1959)
1197. A.G. Chynoweth, R.A. Logan, D.E. Thomas, *Phys. Rev.* **125**, 877 (1962)
1198. M. Bao, K.L. Wang, *IEEE Trans. Electron Devices* **53**, 2564 (2006)
1199. P.J. Bulmann, G.S. Hobson, B.S. Taylor, *Transferred Electron Devices* (Academic, New York, 1972)
1200. A. Khalid, N.J. Pilgrim, G.M. Dunn, M.C. Holland, C.R. Stanley, I.G. Thayne, D.R.S. Cumming, *IEEE Electr. Dev. Lett.* **28**, 849 (2007)
1201. V.N. Sokolov, K.W. Kimb, V.A. Kochelap, D.L. Woolard, *J. Appl. Phys.* **98**, 064507 (2005)
1202. A. Rdyberg, *IEEE Electr. Dev. Lett.* **11**, 439 (1990)
1203. H. Eisele, *Electron. Lett.* **42**, 358 (2006)
1204. R. Van Zyl, W. Perold, R. Botha, *The Gunn-Diode: Fundamentals and Fabrication*, Proc. 1998 South African Symposium on Communications and Signal Processing, 1998, pp. 407–12
1205. H.J.A. Bluyssen, L.J. van Ruyven, F. Williams, *Solid State Electron.* **22**, 573 (1979)
1206. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* **95**, 735–58 (1995)
1207. D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4685 (1981)
1208. K.Y. Jung, Y.Ch. Kang, S.B. Park, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 1848 (1997)
1209. J.L. Yang, S.J. An, W.I. Park, G.-Ch. Yi, W. Choi, *Adv. Mater.* **16**, 1661 (2004)
1210. Canon Inc., www.canon.com/technology

1211. B.F. Levine, J. Appl. Phys. **74**, R1 (1993)
1212. H.C. Liu, R. Dudek, A. Shen, E. Dupont, C.Y. Song, Z.R. Wasilewski, M. Buchanan, Appl. Phys. Lett. **79**, 4237 (2001)
1213. Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg, www.iaf.fraunhofer
1214. M.D. Petroff, M.G. Stapelbroek, Blocked impurity band detectors, US Patent 4,568,960, filed 1980, awarded 1986
1215. N.M. Haegel, Proc. SPIE **4999**, 182 (2003)
1216. F. Szmulowicz, F.L. Madarsz, J. Appl. Phys. **62**, 2533 (1987)
1217. H. Melchior, *Demodulation and Photodetection Techniques*, ed. by F.T. Arecchi, E.O. Schulz-Dubois. Laser Handbook, vol. 1 (North-Holland, Amsterdam, 1972), p. 725–835
1218. G.E. Stillman, C.M. Wolfe, Semicond. Semimet. **12**, 291 (1977)
1219. Datasheet Position Sensitive Photodiodes, DL-100-7-KER pin (2002), Silicon Sensor GmbH, Berlin (Germany), www.silicon-sensor.com
1220. S.M. Sze, D.J. Coleman, A. Loya, Solid State Electron. **14**, 1209 (1971)
1221. D. Kuhl, Herstellung und Charakterisierung von MSM Detektoren, PhD Thesis, Technische Universität Berlin, 1992
1222. S.Y. Chou, M.Y. Liu, IEEE J. Quantum Electr. **QE-28**, 2358 (1992)
1223. R.J. McIntyre, IEEE Trans. Electron Devices **ED-13**, 164 (1966)
1224. R.D. Baertsch, IEEE Trans. Electron Devices **ED-13**, 987 (1966)
1225. W.S. Boyle, G.E. Smith, Bell Syst. Tech. J., **49**, 587 (1970)
1226. J.D.E. Beynon, D.R. Lamb (eds.), *Charge-Coupled Devices and Their Applications* (McGraw-Hill, Maidenhead, 1977)
1227. J.-W. Shi, K.-G. Gan, Y.-J. Chiu, Y.-H. Chen, C.-K. Sun, Y.-J. Yang, J.E. Bowers, IEEE Phot. Technol. Lett. **16**, 623 (2001)
1228. A. Goetzberger, E.H. Nicollian, Bell Syst. Tech. J. **46**, 513 (1967)
1229. J.D.E. Beynon, Microelectron. **7**, 7 (1975)
1230. Charge-coupled device (CCD) image sensors, MTD/PS-0218, Rev. 1 (2001), Eastman Kodak Company, Rochester, NY, www.kodak.com/go/ccd
1231. J.E. Carnes, W.F. Kosonocky, E.G. Ramberg, IEEE Trans. Electron Devices **ED-19**, 798 (1972)
1232. C.H. Sequin, M.F. Tompsett, *Charge Transfer Devices* (Academic, New York, 1975)
1233. D.J. Burt, Int. Conf. Technol. Appl. CCD, University of Edinburgh, 1974, p. 1
1234. SONY Corporation, www.sony.net
1235. B.E. Bayer, Color imaging array, US Patent 3,971,065, filed 1975, awarded 1976
1236. Datasheet CMOS linear image sensor, S9226 (2003), www.hamamatsu.com
1237. Foveon Inc., www.foveon.com
1238. R.B. Merrill, Color separation in an active pixel cell imaging array using a triple-well structure, US Patent 5,965,875, filed 1998, awarded 1999
1239. Datasheet Avalanche Photodiode Array, AD-LA-16-9-DIL 18 (2002), Silicon Sensor GmbH, Berlin, Germany, www.silicon-sensor.com
1240. Datasheet InGaAs Linear Photodiode Array, SU1024LE-1.7 (2003), Sensors Unlimited, Inc., www.sensorsinc.com
1241. Datasheet Quadrant Photodiode with Position Sensing, QD50-0-SD (2004), Centrovision, OSI Systems, Inc., Newbury Park, CA, USA, www.centrovision.com
1242. J.J. Loferski, *The First Forty Years: A Brief History of the Modern Photovoltaic Age*. Progress in Photovoltaics, vol. 1, (1993), pp. 67–78
1243. Published in «Progress in Photovoltaics: Research and Applications». The latest tables (version 33) can be found in M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Prog. Photovolt: Res. Appl. **17**, 85 (2009)

1244. R. Leemans, W. Cramer, *The IIASA database for mean monthly values of temperature, precipitation and cloudiness on a global terrestrial grid*, Research Report RR-91-18. International Institute of Applied Systems Analyses, Laxenburg, (1991), pp. 61
1245. W.W. Gartner, Phys. Rev. **116**, 84 (1959)
1246. X. Liu, J. Sites, J. Appl. Phys. **75**, 577 (1994)
1247. H.H. Hovel, Semicond. Semimet. **11**, 8 (1975)
1248. S. Hegedus, D. Desai, C. Thompson, Prog. Photovolt: Res. Appl. **15**, 587-602 (2007)
1249. C.H. Henry, J. Appl. Phys. **51**, 4494 (1980)
1250. W. Shockley, H.-J. Queisser, J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961)
1251. H.-J. Queisser, Mat. Sci. Engin. B **159**, 322 (2008)
1252. Th. Kirchartz, U. Rau, Phys. Stat. Sol. (A) **205**, 2737 (2008)
1253. J.H. Werner, S. Kolodinski, H.-J. Queisser, Phys. Rev. Lett. **72**, 3851 (1994)
1254. T. Markvart, Phys. Stat. Sol. (A) **205**, 2752 (2008)
1255. A. Hauser, I. Melnyk, P. Fath, S. Narayanan, S. Roberts, T.M. Bruton, *Proc. of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. 2, 1447 (2003)
1256. M.B. Prince, J. Appl. Phys. **26**, 534 (1955)
1257. J. Mandelkorn, J.H. Lamneck, Conf. Rec. 9th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. (IEEE, New York, 1972), p. 83
1258. A. Woyte, J. Nijs, R. Belmans, Sol. Energy **74**, 217 (2003)
1259. J. W. Bishop, Solar Cells **25**, 73 (1988)
1260. K. Wambach, S. Schlenker, I. Rover, Deutsche Solar AG, Freiberg
1261. R.A. Arndt, J.F. Allison, J.G. Haynos, A. Meulenberg Jr., Conf. Rec. 11th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. (IEEE, New York, 1975), p. 40
1262. J.H. Werner, K. Taretto, U. Rau, Solid State Phenom. **80-81**, 299 (2001)
1263. M. Imaizumi, T. Ito, M. Yamaguchi, K. Kaneko, J. Appl. Phys. **81**, 7635 (1997)
1264. A.K. Ghosh, C. Fishman, T. Feng, J. Appl. Phys. **51**, 446 (1980)
1265. K.R. Taretto: Modeling and characterization of polycrystalline silicon for solar cells and microelectronics, PhD Thesis, Universitat Stuttgart, 2003
1266. NREL, www.nrel.gov/gis/solar.html
1267. Australian CRC for Renewable Energy Ltd. (ACRE), acre.murdoch.edu.au
1268. R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, N.H. Karam, Appl. Phys. Lett. **90**, 183516 (2007)
1269. V. Probst, J. Palm, S. Visbeck, T. Niesen, R. Tolle, A. Lerchenberger, M. Wendl, H. Vogt, H. Calwer, W. Stetter, F. Karg, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **90**, 3115 (2006)
1270. H. Hoppe, N.S. Sariciftci, J. Mater. Res. **19**, 1924 (2004)
1271. S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, Appl. Phys. Lett. **78**, 841 (2001)
1272. V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, Adv. Funct. Mater. **16**, 2016 (2006)
1273. Solarion GmbH, Leipzig (Germany), www.solarion.de
1274. T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, J. Appl. Phys. **92**, 1668 (2002)
1275. T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, J. Appl. Phys. **92**, 4117 (2002)
1276. A. Luque, A. Martí, Phys. Rev. Lett. **78**, 5014 (1997)
1277. K.M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, J.W. Beeman, M.A. Scarpulla, O.D. Dubon, P. Becla, Phys. Rev. Lett. **91**, 246403 (2003)
1278. A. Franceschetti, S. Lanya, G. Bester, Low-dimensional systems and nanostructures. Physica E **41**, 15 (2008)
1279. A. Luque, A. Martí, A.J. Nozik, MRS Bull. **32**, 236 (2007)
1280. S. Suraprapach, S. Thainoi, S. Kanjanachuchai, S. Panyakeow, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **90**, 2968 (2006)
1281. F. Dimroth, Physica Status Solidi (C) **3**, 373 (2006)

1282. R.R. King, D.E. Joslin, H. Karam, Multijunction photovoltaic cell with thin 1st (top) subcell and thick 2nd subcell of same or similar semiconductor material, US patent 6,316,715, filed 2000, awarded 2001
1283. Gergo Letay, Modellierung von III-V Solarzellen, PhD Thesis, Universitat Konstanz, 2003
1284. Spectrolab, www.spectrolab.com
1285. F. Dimroth, S. Kurtz, MRS Bull. **32**, 230 (2007)
1286. US Department of Energy, www.eere.energy.gov/solar
1287. J.H. Werner, Adv. Solid State Phys. (Festkorperprobleme) **44**, 51 (2004)
1288. S.E. Derenzo, M.J. Weber, E. Bourret-Courchesne, M.K. Klintonberg, Nucl. Instrum Methods **A505**, 111–117 (2003)
1289. Y.A. Ono, *Electroluminescent Displays* (World Scientific, Singapore, 1995)
1290. Glenn F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, 3rd edn. (John Wiley & Sons, New York, 2000)
1291. G. Hoffmann, FH Emden, Private Communication (2006)
1292. M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda, Phys. Stat. Sol. (B) **245**, 1701 (2008)
1293. S.E. Derenzo, W.W. Moses, M.J. Weber, A.C. West, Mater. Res. Soc. Symp. **348**, 39 (1994)
1294. E.F. Schubert, *Light-emitting Diodes* (Cambridge University Press, 2003)
1295. A.A. Bergh, P.J. Dean, Proc. IEEE **60**, 156–223 (1972)
1296. M.R. Krames, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, M.G. Craford, IEEE J. Displ. Technol. **3**, 160 (2007)
1297. R.D. Dupuis, M.R. Krames, History, development, and applications of highbrightness visible light-emitting diodes. IEEE J. Lightw. Techn. **26**, 1154 (2008)
1298. H.P. Maruska, D.A. Stevenson, J.I. Pankove, Appl. Phys. Lett. **22**, 303 (1973)
1299. N. Koide, H. Kato, S. Yamasaki, K. Manabe, M. Hashimoto, H. Amano, K. Hiramatsu, I. Aksaki, J. Cryst. Growth **115**, 639 (1991)
1300. W.N. Carr, Infrared Phys. **6**, 1 (1966)
1301. S.V. Galginitis, J. Appl. Phys. **36**, 460 (1965)
1302. M.G. Craford, IEEE Trans. Electron Devices **ED-24**, 935 (1977)
1303. V. Haerle, B. Hahn, S. Kaiser, A. Weimar, S. Bader, F. Eberhard, A. Plossl, D. Eisert, Phys. Stat. Sol. (A) **201**, 2736 (2004)
1304. OSRAM Opto Semiconductors GmbH (2001), Regensburg, Germany, www.osram-os.com
1305. LumiLeds Lighting, www.lumileds.com
1306. OSRAM Opto Semiconductors GmbH (2003), Regensburg, Germany, www.osram-os.com
1307. M.G. Craford, MRS Bull. **25**(10), 27 (2000)
1308. R. Mueller-Mach, G. Mueller, M.R. Krames, H.A. Hoppe, F. Stadler, W. Schnick, Th. Jues-tel, P. Schmidt, Phys. Stat. Sol. (A) **202**, 1727 (2005)
1309. Technical Datasheet DS51 (6/08) for Luxeon K2 (2008), www.philipslumileds.com
1310. S. Weise, Th. Zahner, Th. Lutz, A. Stich, *Reliability of the DRAGON® Product Family*, Application Note Feb. 2009, www.osram-os.com
1311. Application note STS-KSE3692, Nichia Corp. (2004)
1312. A. Lochmann, E. Stock, O. Schulz, F. Hopfer, D. Bimberg, V.A. Haisler, A.I. Toropov, A.K. Bakarov, A.K. Kalagin, Electron. Lett. **42**, 774 (2006)
1313. R.M. Stevenson, R.J. Young, P. Atkinson, K. Cooper, D.A. Ritchie, A.J. Shields, Nature **439**, 179 (2006)
1314. R.J. Young, R.M. Stevenson, P. Atkinson, D.A. Ritchie, A.J. Shields, New J. Phys. **8**, 29 (2006)
1315. A.J. Shields, Semiconductor quantum light sources, Nat. Photonics **1**, 215 (2007)
1316. A. Lochmann, E. Stock, O. Schulz, F. Hopfer, D. Bimberg, V.A. Haisler, A.I. Toropov, A.K. Bakarov, M. Scholz, S. Büttner, O. Benson, Phys. Stat. Sol. (C) **4**, 547 (2007)
1317. S.K. Ray, K.M. Groom, M.D. Beattie, H.Y. Liu, M. Hopkinson, R.A. Hogg, IEEE Phot. Technol. Lett. **18**, 58 (2006)

1318. C.W. Tang, S.A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987)
1319. E.U. Rafailov, M.A. Cataluna, W. Sibbett, Nat. Photonics **1**, 395 (2007)
1320. OSRAM Opto Semiconductors GmbH (2007), Regensburg, Germany, www.osram-os.com
1321. www.pioneerelectronics.com
1322. Model XEL-1 (2009), www.sony.com
1323. H.C. Casey, M.B. Panish, *Heterostructure Lasers*, 1st edn. (Academic Press, New York, 1978) (Two volumes. Part A: Fundamental Principles and Part B: Materials and Operating Characteristics.)
1324. H. Kressel, J. Butler, *Semiconductor Lasers and LEDs* (Academic Press, New York, 1st edn., 1977)
1325. J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, Science **264**, 553 (1994)
1326. Lasers and Photonics Marketplace Seminar 2008
1327. H. Haug, S.W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (World Scientific, Singapore, 1994)
1328. W.W. Chow, P.M. Smowton, P. Blood, A. Girndt, F. Jahnke, S.W. Koch, Appl. Phys. Lett. **71**, 157 (1997)
1329. N. Kirstaedter, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, V.M. Ustinov, S.S. Ruvimov, M.V. Maximov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, U. Richter, P. Werner, U. Gosele, J. Heydenreich, Electron. Lett. **30**, 1416 (1994)
1330. M. Grundmann, Physica E **5**, 167 (2000)
1331. M.B. Panish, I. Hayashi, S. Sumski, Appl. Phys. Lett. **16**, 326 (1970)
1332. L.A. D'Asaro, J. Lumin. **7**, 310 (1973)
1333. H. Wenzel, F. Bugge, G. Erbert, R. Hulsewede, R. Staske, G. Trankle, Electron. Lett. **37**, 351 (2001)
1334. H. Yonezu, I. Sakuma, K. Kobayashi, T. Kamejima, M. Ueno, Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. **12**, 1585 (1973)
1335. M. Kamp, J. Hofmann, A. Forchel, S. Lourdudoss, Appl. Phys. Lett. **78**, 4074 (2001)
1336. M. Kamp, private communication (2006)
1337. M. Fujite, R. Ushigome, T. Baba, IEEE Phot. Technol. Lett. **13**, 403 (2001)
1338. G. Bjork, A. Karlsson, Y. Yamamoto, Phys. Rev. A **50**, 1675 (1994)
1339. Y. Yamamoto, S. Machida, G. Bjork, Phys. Rev. A **44**, 657 (1991)
1340. N.A. Pikhtin, S.O. Slipchenko, Z.N. Sokolova, A.L. Stankevich, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov, Zh.I. Alferov, Electron. Lett. **40**, 1413 (2004)
1341. A. Knigge, G. Erbert, J. Jonsson, W. Pittroff, R. Staske, B. Sumpf, M. Weyers, G. Trankle, Electron. Lett. **41**, 250 (2005)
1342. D. Garbuzov, I. Kudryashov, A. Komissarov, M. Maiorov, W. Roff, J. Connolly, Optical Fiber Communication Conference, OSA Technical Digest Series, WD1 (Optical Society of America, Washington, D.C., 2003)
1343. T. Kimura, M. Nakae, J. Yoshida, S. Iizuka, A. Sato, *Optical Fiber Digest Series*, ThN5 485–486 (Optical Society of America, Washington, D.C., 2002)
1344. W.T. Tsang, R.A. Logan, J.P. Van der Ziel, Appl. Phys. Lett. **34**, 644 (1979)
1345. M. Grundmann, Appl. Phys. Lett. **77**, 1428 (2000)
1346. F. Heinrichsdorff, C. Ribbat, M. Grundmann, D. Bimberg, Appl. Phys. Lett. **76**, 556 (2000)
1347. M. Grundmann, O. Stier, S. Bognar, C. Ribbat, F. Heinrichsdorff, D. Bimberg, Phys. Stat. Sol. (A) **178**, 255 (2000)
1348. Ch. Ribbat, R. Sellin, M. Grundmann, D. Bimberg, Phys. Stat. Sol. (B) **224**, 819 (2000)
1349. D. Garbuzov, I. Kudryashov, A. Tsekoun, A. Komissarov, W. Roff, M. Maiorov, R. Menna, A. Lunev, J. Connolly, Optical Fiber Communication Conference 2002, Technical Digest: ThN6 (2002)
1350. D. Garbuzov, M. Maiorov, R. Menna, A. Komissarov, V. Khalfin, I. Kudryashov, A. Lunev, L. DiMarco, J. Connolly, Proc. SPIE **4651**, 92 (2002)

1351. M.-C. Amann, J. Buus, *Tunable Laser Diodes* (Artech House, Boston, 1998)
1352. Datasheet *High-Power 1550 nm DFB Source Lasers, A1112*, Agere Systems (2001), www.agere.com
1353. J.N. Walpole, A.R. Calawa, T.C. Harman, S.H. Groves, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 552 (1976)
1354. S.-L. Lee, I.-F. Jang, C.-T. Pien, C.-Y. Wang, T.-T. Shih, *IEEE Phot. Technol. Lett.* **11**, 955 (1999)
1355. B. Mason, G.A. Fish, S.P. DenBaars, L.A. Coldren, *IEEE Phot. Technol. Lett.* **10**, 1211 (1998)
1356. C.J. Hwang, J.C. Dymont, *J. Appl. Phys.* **44**, 3240 (1973)
1357. N.K. Dutta, S.J. Wang, A.B. Piccirilli, R.F. Karliceck Jr., R.L. Brown, M. Washington, U.K. Chakrabarti, A. Gnauck, *J. Appl. Phys.* **66**, 4640 (1989) •
1358. J.S. Gustavsson, A. Haglund, J. Bengtsson, A. Larsson, *IEEE J. Quantum Electr.* **QE-38**, 1089 (2002)
1359. C.H. Henry, *IEEE J. Quantum Electr.* **QE-18**, 259 (1982)
1360. Y. Yamamoto, H.A. Haus, *Phys. Rev. A* **41**, 5164 (1990)
1361. D. Welford, A. Mooradian, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 865 (1982); *Appl. Phys. Lett.* **41**, 1007 (1982) (erratum)
1362. Quintessence Photonics Corporation, www.qpc.cc
1363. K. Iga, *Vertical-cavity Surface-emitting Laser Devices* (Springer, Berlin, 2003)
1364. BinOptics Corporation, Ithaca, NY, www.binoptics.com
1365. Sandia National Laboratories, www.sandia.gov
1366. www.ulm-photonics.de
1367. C.J. Chang-Hasnain, Tunable VCSELs, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* **6**, 978 (2000)
1368. K.D. Choquette, *MRS Bull.* **27(7)**, 507 (2002)
1369. M. Schulze, J.-M. Pelaprat, *Photon. Spectra* **5** (2001)
1370. R.F. Kazarinov, R.A. Suris, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **5**, 797 (1971)
1371. F. Capasso, K. Mohammed, A.Y. Cho, *IEEE J. Quantum Electr.* **22**, 1853 (1986)
1372. Bandwidth 9, www.bw9.com
1373. F. Romer, C. Prott, J. Daleiden, S. Irmer, M. Strassner, A. Tarraf, H. Hillmer, IEEE LEOS International Semiconductor Laser Conference, Garmisch/Germany (2002)
1374. Datasheet *Sapphire™ 488–20 laser* (2004), Coherent Inc.
1375. F. Capasso, www.bell-labs.com
1376. J. Faist, www.qoe.ethz.ch
1377. H. Kromer, *Phys. Rev.* **109**, 1856 (1958)
1378. A.A. Andronov, I.V. Zverev, V.A. Kozlov, Yu.N. Nozdrin, S.A. Pavlov, V. N. Shastin, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **40**, 69 (1984) [*JETP Lett.* **40**, 804 (1984)]
1379. Opt. Quantum Electron. 23, Special Issue *Far-infrared Semiconductor Lasers*, ed. by E. Gornik, A.A. Andronov (Chapman and Hall, London, 1991)
1380. E. Bründermann, Widely tunable far infrared hot hole semiconductor lasers, in *Long-Wavelength Infrared Semiconductor Lasers* ed. by H.K. Choi (John Wiley & Sons, New York, 2004), pp. 279–350
1381. E. Bründermann, A.M. Linhart, H.P. Roser, O.D. Dubon, W.L. Hansen, E.E. Haller, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1359 (1996)
1382. E. Bründermann, D.R. Chamberlin, E.E. Haller, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2991 (2000)
1383. N.K. Dutta, Q. Wang, *Semiconductor Optical Amplifiers* (World Scientific, Singapore, 2006)
1384. A.J. Collar, G.D. Henshall, J. Farré, B. Mikkelsen, Z. Wang, L. Eskildsen, D.S. Olesen, K.E. Stubkjaer, *IEEE Phot. Technol. Lett.* **2**, 553 (1990)
1385. G. Jost, University of Ulm, Department of Optoelectronics, Annual Report 1998, p. 64
1386. Ferdinand-Braun-Institut für Hochfrequenztechnik, Berlin, www.fbh-berlin.de

1387. M. Sugawara, N. Hatori, M. Ishida, H. Ebe, Y. Arakawa, T. Akiyama, K. Otsubo, T. Yamamoto, Y. Nakata, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 2126–34 (2005)
1388. N. Yasuko, K. Kawaguchi, H. Ebe, T. Akiyama, M. Ekawa, K. Morito, M. Sugawara, Y. Arakawa, Phys. Rev. Lett. **20**, 1908 (2008)
1389. P. Borri, S. Schneider, W. Langbein, U. Woggon, A.E. Zhukov, V.M. Ustinov, N.N. Ledentsov, Zh.I. Alferov, D. Ouyang, D. Bimberg, Appl. Phys. Lett. **79**, 2633 (2001)
1390. P.G.A. Jespers, Measurements for Bipolar Devices in *Process and Device Modelling for Integrated Circuit Design*, ed. by F. van de Wiele, W.L. Engl, P.G. Jespers (Noordhoff, Leyden, 1977)
1391. M.J. Morant, *Introduction to Semiconductor Devices* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1964)
1392. H.K. Gummel, H.C. Poon, Bell Syst. Tech. J. **49**, 827 (1970)
1393. D.C. Herbert, Semicond. Sci. Technol. **10**, 682 (1995)
1394. D. Cui, D. Sawdai, D. Pavlidis, S.H. Hsu, P. Chin, T. Block, *Proc. of the 12th Int. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials*, 2000, p. 473
1395. Solid State Electronics Laboratory, University of Michigan, www.eecs.umich.edu
1396. M. Feng, N. Holonyak Jr., R. Chan, Appl. Phys. Lett. **84**, 1952 (2004)
1397. R.R. Bockemuehl, IEEE Trans. Electron Devices **ED-10**, 31 (1963)
1398. R.D. Middlebrook, I. Richer, Solid State Electron. **6**, 542 (1963)
1399. K. Lehovec, R. Zuleeg, Solid State Electron. **13**, 1415 (1970)
1400. H.C. Pao, C.T. Sah, Solid State Electron. **9**, 927 (1966)
1401. K. Yamaguchi, IEEE Trans. Electron Devices **ED-26**, 1068 (1979)
1402. R.R. Troutman, IEEE J. Solid-State Circ. **SC-9**, 55 (1974)
1403. W. Maly, *Atlas of IC technologies — An Introduction to VLSI Processes* (Benjamin/Cummings Publishing Company, San Francisco, 1987)
1404. D. Udeshi, E. Maldonado, Y. Xu, M. Tao, W.P. Kirk, J. Appl. Phys. **95**, 4219 (2004)
1405. G.E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits. Electronics **38**(8) April 19th (1965)
1406. M. Fayolle, F. Romagna, Microelectron. Eng. **37/38**, 135 (1997)
1407. Z. Stavreva, D. Zeidler, M. Ploetner, K. Drescher, Appl. Surf. Sci. **108**, 39 (1997)
1408. C.-H. Tung, G.T.T. Sheng, C.-Y. Lu, *ULSI Semiconductor Technology Atlas* (John Wiley & Sons, Hoboken, 2003)
1409. K. Hinode, Y. Hanaoka, K.-I. Takeda, S. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L1097 (2001)
1410. T. Harada, A. Ueki, K. Tomita, K. Hashimoto, J. Shibata, H. Okamura, K. Yoshikawa, T. Iseki, M. Higashi, S. Maejima, K. Nomura, K. Goto, T. Shono, S. Muranaka, N. Torazawa, S. Hirao, M. Matsumoto, T. Sasaki, S. Matsumoto, S. Ogawa, M. Fujisawa, A. Ishii, M. Matsuura, T. Ueda, International Interconnect Technology Conference (IITC), IEEE 2007, pp. 141–43
1411. P. Bai, C. Auth, S. Balakrishnan, M. Bost, R. Brain, V. Chikarmane, R. Heussner, M. Hussein, J. Hwang, D. Ingerly, R. James, J. Jeong, C. Kenyon, E. Lee, S.-H. Lee, N. Lindert, M. Liu, Z. Ma, T. Marieb, A. Murthy, R. Nagisetty, S. Natarajan, J. Neirynck, A. Ott, C. Parker, J. Sebastian, R. Shaheed, S. Sivakumar, J. Steigerwald, S. Tyagi, C. Weber, B. Woolery, A. Yeoh, K. Zhang, M. Bohr, IEDM Technical Digest, p. 657 (2004)
1412. www.chipworks.com
1413. Y. Taur, IBM J. Res. & Dev. **46**, 213 (2002)
1414. E.J. Nowak, IBM J. Res. & Dev. **46**, 169 (2002)
1415. S.-H. Lo, D.A. Buchanan, Y. Taur, W. Wang, IEEE Electron Device Lett. **18**, 209 (1997)
1416. G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, J. Appl. Phys. **87**, 484 (2000)
1417. Ch. Auth, M. Buehler, A. Cappellani, C.-H. Choi, G. Ding, W. Han, S. Joshi, B. McIntyre, M. Prince, P. Ranade, J. Sandford, Ch. Thomas, Intel Techn. J. **12**, 77 (2008)
1418. M.A. Quevedo-Lopez, S.A. Krishnan, D. Kirsch, C.H.J. Li, J.H. Sim, C. Huffman, J.J. Peterson, B.H. Lee, G. Pant, B.E. Gnade, M.J. Kim, R.M. Wallace, D. Guo, H. Bu, T.P. Ma, IEDM Technical Digest, p. 425 (2005)

1419. K. Mistry, C. Allen, C. Auth, B. Beattie, D. Bergstrom, M. Bost, M. Brazier, M. Buehler, A. Cappellani, R. Chau, C.-H. Choi, G. Ding, K. Fischer, T. Ghani, R. Grover, W. Han, D. Hanken, M. Hattendorf, J. He, J. Hicks, R. Heussner, D. Ingerly, P. Jain, R. James, L. Jong, S. Joshi, C. Kenyon, K. Kuhn, K. Lee, H. Liu, J. Maiz, B. McIntyre, P. Moon, J. Neiryneck, S. Pae, C. Parker, D. Parsons, C. Prasad, L. Pipes, M. Prince, P. Ranade, T. Reynolds, J. Sandford, L. Shifren, J. Sebastian, J. Seiple, D. Simon, S. Sivakumar, P. Smith, C. Thomas, T. Troeger, P. Vandervoorn, S. Williams, K. Zawadzki, IEDM Technical Digest, p. 247 (2007)
1420. K. Mistry, M. Armstrong, C. Auth, S. Cea, T. Coan, T. Ghani, T. Hoffmann, A. Murthy, J. Sandford, R. Shaheed, K. Zawadzki, K. Zhang, S. Thompson, M. Bohr, Symp. VLSI Technology Digest of Technical Papers, pp. 50–51 (2004)
1421. T. Krishnamohan, C. Jungemann, D. Kim, E. Ungersboeck, S. Selberherr, A.-T. Pham, B. Meinerzhagen, P. Wong, Y. Nishi, K.C. Saraswat, *Microelectr. Eng.* **84**, 2063 (2007)
1422. T. Guillaume, M. Mouis, *Solid State Electron.* **50**, 701 (2006)
1423. E. Ungersboeck, S. Dhar, G. Karlowatz, H. Kosina, S. Selberherr, *J. Comput. Electron.* **6**, 55 (2007)
1424. M. Bohr, *The Invention of Uniaxial Strained Silicon Transistors at Intel*, Intel (2007)
1425. Synopsys, Inc., www.synopsys.com
1426. W. Hansch, C. Fink, J. Schulze, I. Eisele, *Thin Solid Films* **369**, 287 (2000)
1427. P.-F. Wang, K. Hilsenbeck, Th. Nirschl, M. Oswald, Ch. Stepper, M. Weis, D. Schmitt-Landsiedel, W. Hansch, *Solid State Electron.* **48**, 2281 (2004)
1428. W.M. Reddick, G.A.J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 494 (1995)
1429. P.-F. Wang, T. Nirschl, D. Schmitt-Landsiedel, W. Hansch, *Solid State Electron.* **47**, 1187 (2003)
1430. E.-H. Toh, G.H. Wang, G. Samudra, Y.-C. Yeo, *J. Appl. Phys.* **103**, 104504 (2008)
1431. G.R. Fox, R. Bailey, W.B. Kraus, F. Chu, S. Sun, T. Davenport, The Current Status of FeRAM in *Ferroelectric Random Access Memories*, Topics in Applied Physics 93, ed. by H. Ishiwara, M. Okuyama, Y. Arimoto, (Springer, Berlin, 2004), pp. 139–49
1432. Y.C. Chen, C.T. Rettner, S. Raoux, G.W. Burr, S.H. Chen, R.M. Shelby, M. Salinga, W.P. Risk, T.D. Happ, G.M. McClelland, M. Breitwisch, A. Schrott, J.B. Philipp, M.H. Lee, R. Cheek, T. Nirschl, M. Lamorey, C.F. Chen, E. Joseph, S. Zaidi, B. Yee, H.L. Lung, R. Bergmann, C. Lam, IEDM Technical Digest (2006), p. 777
1433. Zh. Sun, J. Zhou, R. Ahuja, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 055505 (2007)
1434. J. Hegedus, S.R. Elliott, *Nature Mater.* **7**, 399 (2008)
1435. P.K. Naji, ISSCC Digest of Technical Papers (2001), p. 122
1436. W.J. Gallagher, S.S.P. Parkin, *IBM J. Res. & Dev.* **50**, 5 (2006)
1437. M.N. Kozicki, C. Gopalan, M. Balakrishnan, M. Park, M. Mitkova, IEEE Non-Volatile Memory Technology Symposium (2004), pp. 10–17
1438. M.N. Kozicki, P. Mira, M. Mitkova, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **4**, 331–338 (2005)
1439. K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, R. Waser, *Nature Mater.* **5**, 312 (2006)
1440. A. Beck, J.G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel, D. Widmer, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 139 (2000)
1441. S. Karg, G. I. Meijer, D. Widmer, R. Stutz, J. G. Bednorz, Ch. Rettner, IEEE NVSMW Monterey, California (2007), pp. 68
1442. M. Janousch, G.I. Meijer, U. Staub, B. Delley, S.F. Karg, B.P. Andreasson, *Adv. Mater.* **19**, 2232 (2007)
1443. M. A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, J.M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997)
1444. J.R. Heath, P.J. Kuekes, G.S. Snider, R.S. Williams, *Science* **280**, 1716 (1998)
1445. A. Aviram, M. Ratner (eds.), *Molecular electronics: science and technology*. Ann. N. Y. Acad. Sci. **852** (1998)
1446. E.F. Schubert, Delta-doping of semiconductors: electronic, optical and structural properties of materials and devices. *Semicond. Semimet.* **40**, 1–151 (1994)

1447. M. Schlechtweg, A. Tessmann, A. Leuther, C. Schworer, M. Lang, U. Nowotny, O. Kappler, *Proc. of the European Gallium Arsenide and other Compound Semiconductor Application Symposium* (GAAS 2003) (Horizon House, London, 2003), pp. 465–68
1448. Y. Kuo (ed.), *Thin Film Transistors: Materials and Processes* (Springer, Netherlands 2003)
1449. G. Horowitz, *Adv. Mater.* **10**, 365–77 (1998)
1450. C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002)
1451. B.Ch. Shekar, J. Lee, S.-W. Rhee, *Korean J. Chem. Eng.* **21**, 267–85 (2004)
1452. Y.M. Sun, Y.Q. Liu, D.B. Zhu, *J. Mater. Chem.* **15**, 53–65 (2005)
1453. D. Lubyshev, W.K. Liu, T.R. Stewart, A.B. Cornfeld, X.M. Fang, X. Xu, P. Specht, C. Kisielowski, M. Naidenkova, M.S. Goorsky, C.S. Whelan, W.E. Hoke, P.F. Marsh, J.M. Millunchick, S.P. Svensson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 1510 (2001)
1454. C.T. Liu, *Revolution of the TFT LCD technology*, *J. Displ. Technol.* **3**, 342 (2007)
1455. U. Koster, *Phys. Stat. Sol. (A)* **48**, 313 (1978)
1456. D. Toet, P.M. Smith, T.W. Sigmon, T. Takehara, C.C. Tsai, W.R. Harshbarger, M.O. Thompson, *J. Appl. Phys.* **85**, 7914 (1999)
1457. R.B. Iverson, R. Reif, *J. Appl. Phys.* **62**, 1675 (1987)
1458. N. Yamauchi, R. Reif, *J. Appl. Phys.* **75**, 3235–57 (1994)
1459. G. Liu, S.J. Fonash, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2554 (1993)
1460. M.S. Haque, H.A. Naseem, W.D. Brown, *J. Appl. Phys.* **79**, 7529 (1996)
1461. L.H. Lee, Y.K. Fang, S.H. Fan, *Electron. Lett.* **35**, 1108 (1999)
1462. T.K. Kim, T.H. Ihn, B.I. Lee, S.K. Joo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4244 (1998)
1463. S.-W. Lee, Y.-C. Jeon, S.-K. Joo, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1671 (1995)
1464. K. Sera, F. Okumura, H. Uchida, S. Itoh, S. Kaneko, K. Hotta, *IEEE Trans. Electron Devices* **36**, 2868 (1989)
1465. H. Gleskova, S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3347 (2001)
1466. N. Yamauchi, N. Kakuda, T. Hisaki, *IEEE Trans. Electron Devices* **41**, 1882 (1994)
1467. M. Zaghdoudi, R. Rogel, N. Alzaied, M. Fathallah, T. Mohammed-Brahim, *Mat. Sci. Engin. C* **28**, 1010 (2008)
1468. J.F. Wager, *Science* **300**, 1245 (2003)
1469. K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Science* **300**, 1269 (2003)
1470. E.M.C. Fortunato, P.M.C. Barquinha, A. Pimentel, A.M.F. Goncalves, A.J.S. Marques, L.M.N. Pereira, R.F.P. Martins, *Adv. Mater.* **17**, 590 (2005)
1471. H. Frenzel, A. Lajn, M. Brandt, H. von Wenckstern, G. Biehne, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192108 (2008)
1472. M. Grundmann, H. Frenzel, A. Lajn, M. Lorenz, F. Schein, H. von Wenckstern, *Phys. Stat. Sol. (A)* **207**, 1437–1449 (2010)
1473. H. Frenzel, A. Lajn, H. von Wenckstern, M. Grundmann, *J. Appl. Phys.* **107**, 114515 (2010)
1474. S.R. Forrest, *Chem. Rev.* **97**, 1793 (1997)
1475. G. Horowitz, *J. Mater. Res.* **19**, 1946 (2004)
1476. Z. Bao, J. Locklin (eds.), *Organic Field-Effect Transistors*, (CRC Press, New York, 2007)
1477. Ch. Woll (ed.), *Physical and Chemical Aspects of Organic Electronics* (Wiley-VCH, Weinheim, 2009)
1478. G. Horowitz, F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, F. Kouki, *Adv. Mater.* **8**, 52 (1996)
1479. H.E. Katz, C. Kloc, V. Sundar, J. Zaumseil, A.L. Briseno, Z. Bao, *J. Mater. Res.* **19**, 1995 (2004)
1480. S. Jit, P.K. Pandey, P.K. Tiwari, *Solid State Electron.* **53**, 57 (2009)
1481. H.A. Kramers, *Nature* **117**, 775 (1926)
1482. R. de L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, 547 (1926)
1483. P.O. Lowdin, *J. Chem. Phys.* **19**, 1396 (1951)
1484. G.H. Wannier, *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937)

Предметный указатель

C-V-спектроскопия, 481, 486

k · p-теория, 168, 706–709

g-фактор, 358

DX-центры, 221, 682

НОМО (высшая заполненная молекулярная орбиталь), 53

In-situ

— контроль, 328

— мониторинг, 328

LUMO (низшая заполненная молекулярная орбиталь), 53

Автокомпенсация, 208

Аккумуляция (обогащение), 498

Акцептор, 193, 199, 202

— двойной, 217

— заряженный, 202

— нейтральный, 203, 312

— энергия, 202

— энергия связи, 202

Ангармонизм, 399

Анод, 471

Антипересечение, 341, 453, 456

Антиоточки, 369

Атмосфера, 574

Базис, 61, 641

— двухатомный, 60

— моноатомный, 60

— ширина, 648

Барьер, 319, 340

— Шоттки, 474

— высота, 340, 486

— конечный, 341

— кулоновский, 382

— понижение, 480

— треугольный, 319

Бензен, 51, 416

Бинодаль, 87

Бизекситон, 278, 393

Блоха теорема, 148

Бозе–Эйнштейна статистика, 704

Бозон, 703

Большие интегральные схемы, 668

Бора радиус, 193

Бриллюэна зона, 84, 118, 119, 150, 423

— кубическая

— — гранецентрированная, 84

— — объемно-центрированная, 84

— — простая, 84

— масштаб, 263

— орторомбическая, 84, 158

— плотноупакованная гексагональная, 84

— траектория, 84

Брэгга зеркало, 443, 607, 618, 633

Бугера–Ламберта–Бэра закон, 258, 554

Бурштейна–Мосса сдвиг, 278

Буфер, 334

— метаморфный, 585

— плавный, 683

— релаксационный, 683

Бюргерса вектор, 105, 144

Вакансия, 92, 209, 215, 220, 222

Вакуум, 375

— лампа, 33, 640, 668

— сверхвысокий, 327

— трубка, 31, 471

— уровень, 472

Ван дер Пау геометрия, 240

Ванье теорема, 710

Варактор, 532

Варшни формула, 165

Вегарда правило, 88

Вектор

— -потенциал, 140, 260

— волновой, 154

— линейный, 105

— обратной решетки, 149

— перпендикулярный к плоскости перехода, 341

— противофазы, 116

— смещения, 134

— трансляций, 60

- Верные эффект, 628
- Взаимодействие
 - Рудермана–Киттеля–Казуя–Июшида, 412
 - антиферромагнитное, 410
 - атом–резонатор, 453
 - ближайших соседей, 408
 - ван-дер-ваальсово, 57, 416
 - двойное обменное, 412
 - диполь–дипольное, 57
 - косвенное обменное, 412
 - кулоновское, 53, 193, 269, 343, 368, 371
 - лондоновское, 57
 - многочастичное, 368
 - обменное, 273, 282
 - параметр, 87
 - сверхтонкое, 195, 215, 219
 - спин–орбитальное, 173, 358, 414, 424, 707
 - суперобменное, 408, 410
 - фонон–плазмонное, 292
 - щель, 410
 - электрон–фононное, 59, 164, 171, 259–261
 - электростатическое, 53, 58
- Видемана–Франца закон, 252
- Вихрь, 369
- Водород, 195, 227, 301, 413
 - задача, 195
 - модель, 269
 - молекула, 47, 278
- Возбуждение
 - внешнее, 293
 - нейтральное, 297
 - оптическое, 222
- Воздушная
 - масса, 574
 - щель, 635
- Волна
 - акустическая, 120
 - бегущая, 565
 - вектор, 287
 - звуковая, 120
 - плоская, 120, 148, 355
 - поперечная, 118
 - продольная, 118
 - сдвига, 234, 235
 - сжатия, 234
 - стоячая, 120, 153
 - уравнение, 152, 286, 441
 - электромагнитная, 286
- Волновая функция
 - d , 205
 - многоэлектронная, 369
 - перекрытие, 344
 - сильно локализованная, 214
- Волновод, 446, 451, 453, 565, 615, 619, 626
 - плазмон, 289
- Восприимчивость
 - нелинейный тензор, 282
- Восприимчивость электрическая, 698
- Восстановления время, 534
- Вращение, 62, 116, 234, 691
 - несобственное, 63
- Время
 - задержки, 629
 - отклика, 660
 - пролета, 555
- Время жизни, 297, 318, 350
 - неосновных носителей, 297, 317, 529
 - носителей, 544
 - фотона, 620
- Вымораживания режим, 200
- Выпрямитель
 - на контакте металл–полупроводник, 34
 - точечноконтактный, 35
- Выпрямление, 31, 34, 527
- Вырождение, 96, 122, 202, 220, 361, 383
 - Крамерса, 155
 - долинное, 189, 197, 363, 431
 - дырок, 341
 - спиновое, 182, 197, 203, 364, 431
- Высокотемпературная технология, 466
- Галстук–бабочка, 205, 463
- Гексагональности индекс, 80
- Гельмгольца уравнение, 441
- Генератор
 - опорный, 529
 - управляемый напряжением, 532
- Генерация в обедненном слое, 566
- Генерация второй гармоники, 403, 529
- Гетерограница, 361
 - плавная, 541
- Гетеропереход, 579, 680
- Гетероструктура, 40, 327–354
 - тип I, 338
 - тип II, 338
- Гетерозепитаксия, 134, 138, 404
- Гибридизация
 - p – d , 412
 - sp^2 , 51, 416, 427
 - sp^3 , 51
- Гидрогенизация, 71
- Гинзбурга–Ландау теория, 399
- Гистерезис, 396, 402, 412
- Гофрирование, 173, 202
- Граница
 - домена инверсии, 117, 334
 - домена противофазы, 116

- Граница обедненного слоя, 566, 642
— образца, 367
Граница раздела, 144, 343, 396, 404, 499, 568
— в гетероструктуре, 472
— геометрия, 327
— одинарная гетеро-, 338, 345
— плоская, 256, 327, 351
— плоскость, 341, 484
— состояния, 495
Граничные условия, 118, 151, 322, 340, 371, 380, 442, 477, 500, 509, 643
— дополнительные, 275
— периодические, 118
Грань
— лазерная, 618
— наклона, 632
— скола, 375, 607
— сторона, 371
— травления, 618
Графен, 427
Группа
— пространственная, 64, 332
— теория, 60
— точечная, 62
Давление, 95, 134
— высокое, 39.
— гидростатическое, 73
— парциальное, 209
Дальнее поле, 617
Двойники, 112
Двойниковая
— граница, 112
— плоскость, 112
Двойное лучепреломление, 286, 359
Двухфотонный процесс, 260
Двухэлектронный спутник, 301
Де Гааза-ван Альфена эффект, 361
Де Бройля длина волны, 371
Дебая длина, 500, 510, 665
Дейтерий, 413
Демодуляция, 529
Деполаризация, 396
Детальное равновесие, 293, 296
Дефект упаковки, 108, 111
— вычитания, 112
— избыточный, 112
— энергия, 113
Дефекты, 85, 92–117, 144
— EL-2, 222
— Френкеля, 92
— акцепторы, 202
— аннигиляция, 112
Дефекты, вакансии, 92
— двойные акцепторы, 217
— двойные доноры, 217
— диффузионные, 97
— доноры, 193
— изоэлектронные, 224
— индуцированные травлением, 386
— линейные, 92, 105, 451
— междоузельные, 92, 209, 216, 222, 228
— метастабильные, 92
— нуклеация, 337
— пассивация, 227
— плоскостные, 92
— плотность, 334
— противостояния, 92, 217, 223
— симметрия, 218
— спаривания, 102, 205
— термодинамика, 94
— точечные, 92, 209, 318, 451
— электронных состояний, 186–229
Деформация, 134, 235, 335, 547
— бинаксальная, 138, 141, 180
— большая, 179
— в плоскости, 405
— гидростатическая, 179, 181
— изгиба, 142
— малая, 179
— микроскопическая, 76
— неоднородная, 179, 709
— несоответствия, 145
— объема, 161
— однородная, 179
— плавное ослабление, 107
— распределение, 140, 382
— растяжения, 138, 180
— растяжения поверхностная, 390
— релаксация, 335, 388
— сдвига, 139, 180
— сжатия, 138, 180
— тензор, 234
— трехмерная, 139, 382
— управление, 142
— хаотическая, 303
— энергия, 134, 144, 146, 388
Джоулев разогрев, 253, 254
Диод, 230, 471–541
— с накоплением заряда, 534
— pin-, 535
— p-n-переход, 471
— Ганна, 245, 539
— Зенера, 531, 532
— Шоттки, 394, 472
— биполярный, 471, 505–524

- Диод биполярный, вольт-амперные характеристики, 511–521
- вольт-амперная характеристика, 483, 492
 - гетеро-структурный, 505, 535, 540, 650
 - идеальная характеристика, 485
 - металл–диэлектрик–полупроводник, 472, 496–504
 - металл–окисел–полупроводник, 363, 496
 - металл–полупроводник, 471
 - неидеальный МДП, 504
 - обращенный, 539
 - с резким восстановлением, 534
 - светоизлучающий, 327, 594–603
 - — белый, 600
 - — применение, 594
 - туннельный, 536
 - униполярный, 471
- Дипольный момент, 358
- Дираковские частицы, 434
- Дислокации, 105, 328
- α , β , 107
 - 60° , 107
 - вытягивание из зародышей, 144
 - зазор, 114
 - краевые, 107
 - линейные, 105
 - несоответствия, 107, 144, 335
 - плотность, 146
 - полупетля, 144
 - спиральные, 106
 - частичные, 108, 112
 - ядро, 105, 145
- Дисперсионные соотношения, 166, 289, 442
- ветви, 121, 123, 291
 - для дырок, 173
 - для колебаний решетки, 118
 - для линейной цепочки, 120, 122
 - для свободных электронов, 150
 - параболические, 154
- Дисперсия
- квадратичная, 274
 - линейная, 274
 - пространственная, 273
 - свободных электронов, 167
- Дисплей, 588
- на жидких кристаллах, 684
 - на полевых автокатадах, 589
 - плазменный, 589
 - приложение, 591
 - электролюминесцентный, 684
- Дисторсия тетрагональная, 144, 388
- Дифракция, 256–259
- Дифракция, отражение электронов высокой энергии, 328
 - Диффузия, 230, 249–251, 374, 483, 489, 507, 566, 570, 641
 - длина, 322
 - парный механизм, 98
 - поверхностная, 328, 350, 545
 - точечных дефектов, 96
 - уравнение, 322
 - Добротность, 452
 - Долина
 - L, 245
 - X, 283
 - ток, 537
 - Домен
 - инверсионный, 116
 - поляризационный, 402
 - противофазный, 116
 - Донор, 193
 - акцепторная пара, 312
 - глубокий, 223
 - двойной, 217
 - заполненный, 197
 - ионизированный, 197
 - мелкий, 195
 - нейтральный, 197, 312
 - пустой (незаметный), 197
 - тонкая структура, 198
 - энергия ионизации, 195
 - энергия связи, 195
 - Дрейф, 230, 484, 555, 568
 - время, 562
 - самоиндуцированный, 570
 - Друде теория, 359, 364
 - Дырка, 172–178
 - газ, 412
 - захват, 317
 - концепция, 172
 - легкая, 173, 341
 - отщепленная, 173, 247, 265, 268
 - плотность, 188, 203
 - тяжелая, 173, 341
 - эффективная масса, 173
 - Емкость, 481, 486, 502, 511
 - паразитная, 650
 - Железо, 104, 117, 216, 224
 - Закон действующих масс, 191
 - Заполнение, 316
 - инверсное, 298
 - Заряд
 - время удержания, 678

Заряд, дефицит, 369

— знак, 360

— избыточный, 293

— изображение, 344, 479

— инверсионный, 502, 566

— ионный, 504

— максимальный, 568

— нейтральность, 500

— относительный сдвиг, 396

— перенос, 345

— плотность, 345

— поверхностный, 474

— поляризационный, 396

— связанный, 570

— сигнальный, 568

— состояний, 215

— сохранение, 317, 534

— фиксированный, 194

— элементарный, 215

— эффективный, 56

Затвор, 382, 653

— заряд, 678

— контакт, 414

— напряжение, 363, 382, 566

Захват, 374

— барьер, 221

— сечение, 316

Зеебека эффект, 230, 253

Зеркальное отражение, 62

Зерна

— граница, 60, 113, 227

— — малоугловая, 114

— размер, 584, 592, 684

Зона

— валентная, 51, 155, 637

— — тонкая структура, 177

— выравнивания, 337

— граница, 122, 151, 153, 231

— диаграмма, 641

— — диод, 472, 497

— заполнение, 172, 191

— запрещенная, 51, 151, 159, 162, 167, 191, 372, 403

— — инженерия, 339

— — нулевая, 410

— — отрицательная, 178

— — ренормализованная, 280

— — температурная зависимость, 164

— — фотонная, 440, 442–447, 449–456

— — фундаментальная, 267

— изгиба, 346, 474, 476

— край, 283

— наклонная, 355

Зона, окрестность, 154

— отдаленная, 706

— параболическая, 263

— плавное нарастание, 338

— приведенная схема, 149

— примесная, 210

— проводимости, 49, 155, 319

— — минимум, 155, 161

— разрыв, 338, 340

— расщепленная, 55

— смешанная, 180, 341, 382, 547

— ступенчатое нарастание, 338

— схема, 149

— хвост, 268

Зонная структура, 148–182, 260, 423

— делафосситов, 159

— многодолинная, 245

— напряженная, 179

— непрямая, 155, 161, 282

— перовскита, 159

— прямая, 156, 161

— соли свинца, 157

— теория, 34

— фотонная, 446

— халькопиритов, 157

— экстремум, 182

Излучение

— направленность, 453

— угловая зависимость интенсивности, 463

— усиленное спонтанное, 624

Изомерный сдвиг, 209

Изотопы, 117, 209, 252, 302

— влияние на фононы, 126

Импеданс, 528, 565

— входной, 653

— усилитель, 650

Импульс

— орбитальный угловой, 173

— сохранение, 260

— электрона в кристалле, 167

Инверсия, 62, 116, 155, 498, 637

— сильная, 501

— слабая, 501

— центр, 403

Инвертор, 666

Индикаторная диаграмма, 630

Ионизация, 283, 507

— фототермическая, 283

Ионность, 55, 137, 162, 290

Источник, 653

КМОП-технология, 573, 666–675

Калибровочная инвариантность, 368

- Канал, 414, 653
— п-типа, 665
— р-типа, 665
— глубина, 655
— граница, 572
— длина, 653, 673
— длинный, 660
— изоляция, 571
— инверсионный, 661
— короткий, 660
— край, 367
— напряженный, 668
— скрытый, 572
— ширина, 656, 673
Капли, 388
Катализ, 328
Катастрофическая оптическая деградация, 622
Катодолюминесценция, 372
Квадруполь, 407
Квантование
— магнитных потоков, 368
Квантовая
— статистика, 703–705
— электродинамика, 453
— яма, 184, 282, 338, 357, 653
— — вертикальная, 374
— — множественная совокупность, 338
— — пристеночная, 371
— — связанная, 345
— — энергетический уровень, 339
Квантовые
— проволоки, 139, 185, 371–379
— — Т-образные, 375
— — на V-канавках, 371
— — полученные наращиванием на сколотых гранях, 375
— точки, 139, 185, 350, 371, 379–395, 460, 547
— — кубические, 381
— — линзоподобные, 385
— — наращивание на сколотых гранях, 375
— — наслоение, 390
— — пирамидальные, 382
— — с туннельно-прозрачной периферией, 393
— — самоорганизованные, 384, 386
— — сферические, 380
Кейна модель, 707
Кирхгофа закон, 656
Китинга критерий, 136
Кластер, 85
— размер, 410
Кластеризация, 85, 117
Кляйна парадокс, 434
Коллектор, 641
Коллоид, 388, 395
Коллоидного раствора процесс затвердевания, 388
Компенсация, 205, 223, 312
Композитный фермион, 369
Конденсация, 282
— Бозе–Эйнштейна, 282
— бозонов, 282
Контакт
— Шоттки, 34, 78, 476, 494, 500
— внутривибраторный, 635
— линейный, 565
— металл–полупроводник, 34, 471–496
— омический, 472, 492–494, 668
— полупрозрачный, 560
— с базой, 642
— сопротивление, 472, 492
— тыловой, 579
Конфигурация
— атомная, 215
— координат, 219
Координационное число, 61
Коэффициент
— Зоммерфельда, 272
— Оже-рекомбинации, 314
— Пельтье, 253
— — знак, 254
— бимолекулярной рекомбинации, 296
— двухфотонного поглощения, 282
— диффузии, 224, 250
— жесткости, 135
— заполнения дробный, 368
— идеальности, 485, 487, 645
— ионизации дыркой, 247
— ионизации электроном, 247
— качества, 452, 460
— оптического сужения, 565
— отрицательный температурный, 653
— передачи, 441
— передачи базы, 644
— поглощения, 258, 263, 265, 287, 322, 551, 697
— распределения, 99, 104
— сегрегации, 99
— сжатия усиления, 631
— спонтанного излучения, 620
— температурный, 521, 523, 532
— термического расширения, 134, 141, 164, 335
— ударной ионизации, 562

- Коэффициент умножения коллектора, 644
— упругости, 134
— уширения спектральной линии, 631
Коэффициент заполнения, 68, 577
Коэффициент отражения, 257, 290
Крамера–Кронига соотношения, 261, 696–697, 700
Кривизна, 141, 154, 167, 172, 274, 317, 372, 523, 596
Кристаллизация благородных газов, 57
Кристаллическая структура, 39
Кристаллографические системы, 66
Кронига–Пенни модель, 150, 163, 344
Крутизна, 649, 657, 664
— дифференциальная, 649
Кручение, 113, 378
Кулоновская
— корреляция, 272
— лестница, 383
Кулоновский барьер, 382
Кюри–Вейса закон, 401

Лавинное умножение, 521, 548, 644
Лазер, 38, 230, 327, 606–638
— с оптической накачкой, 635
— выходная мощность, 621
— двухгетеропереходный, 38
— двухсекционный, 627
— диод, 607
— излучающий с поверхности, 607, 631
— каскадный, 607
— квантовый каскадный, 636
— многосекционный, 627
— модуляция, 628
— монохроматический, 625
— на горячих дырках, 637
— на основе солей свинца, 626
— одномодовый, 626
— с излучением с поверхности и горизонтальным резонатором, 632
— с нулевым порогом, 440
— с перестраиваемой длиной волны излучения, 626, 635
— с поверхностным излучением и вертикальным резонатором, 453, 632
— с торцевым выходом излучения, 607
— термодинамические условия, 298
Лазерный режим, 297
Ламе константы, 137
Латтинжера гамильтониан, 709
Лафлина теория, 369
Левдина теория возмущений, 706
Легирование, 92, 193–213, 287, 571
— глубинный профиль, 481
— легирование, концентрация, 481
— модуляционное, 238, 347, 361, 682
— профиль, 533
— стекло, 388
Леглирующая примесь, 315, 347
Лиддена–Сакса–Тейлора соотношения, 133, 290
Линейная цепочка
— двухатомная, 121
— моноатомная, 118
Литография, 386
Ловушка, 316, 318
— многоуровневая, 318
— поверхностная, 476
Локализация, 366
— слабая, 451
Люминесценция, 305, 422
— механизм, 593
— на примесях, 594
— релаксация, 460

Магнетосопротивление, 361, 363
Магнетотранспорт, 358, 370
Магнитный момент, 409
Магниточувствительность, 361
Маделунга постоянная, 53, 54
Максвелла уравнения, 256, 448
Маска, 335
Масса, 118, 123
— анизотропная, 283, 358
— влияние напряжения, 181
— дырки, 175
— изотропная, 170
— непараболичность, 172
— поларона, 170
— поперечная, 168
— приведенная, 290, 355
— продольная, 168
— электрона, 168
— эффективная, 154, 167, 172, 195, 234, 316, 340, 358, 360
— эффективная плотности состояний, 189
Матисса правило, 234
Матрица в фокальной плоскости, 547
Матричный элемент, 260, 296, 341, 385
— k -зависимость, 168
— дипольный, 546
— импульса, 168, 261, 706
— объемный импульса, 168
Межсоединения, 669
Металлоорганика, 328, 424
Микродиск, 457
Микрорезонатор, 282, 452, 460, 620, 634

- Микроскопия
— вторичных электронов, 372
— сканирующая туннельная, 200, 205
Микростолбик, 460
Микротрещина, 111, 335
Миллера индексы, 82
— вюртцита, 83
Минизоны, 344
Минищель, 344
Многогранник, 62
Многоекситонные образования, 392
Мода
— «шепчущей галереи», 457, 460, 463
— внеплоскостная, 427
— локализованных колебаний, 95, 127–130, 229
— мягкая фоновная, 399
— нормальная, 58
— обусловленная дефектами, 451, 453
— объем, 460
— оптическая, 440
— перескок, 627
— продольная одиночная, 624
— продольный фоновный плазмон, 292
— растягивающая, 422
— спектра излучения, 624
— хаотическая, 462
— щелевая, 130
Модель Бардина, 472, 477
Модуляция
— большим сигналом, 629
— малым сигналом, 631
— широтно-импульсная, 603
Момент
— орбитальный, 283, 380
— полный угловой, 173
— угловой, 265, 341
Монослой, 327, 338, 351
Мощность
— выходная, 577
— максимальная, 577
— полная, 587
— термоэлектрическая, 253
Мультиферроидные материалы, 396
Мура закон, 669
Наклон, 113
Нановискер, 375, 378
Нанолазер, 376
Нанолента, 377
Наноскрутка, 142, 144
Наноструктура, 371–395, 675
Нанотрубка, 142
— BN, 439
Нанотрубка, металлическая, 437
— углеродная, 434
Направление
— поверхности, 632
— поляризации, 116
— распространения, 342
— роста, 607
Напряжение, 134, 229, 335
— деформация уравнения, 138
— Эрли, 648
— включения, 652
— внешнее, 396
— максимальное обратное, 521
— одноосное, 405
— отсечки, 654
— плоских зон, 504, 558
— пробоя, 522, 530, 559, 652
— прокола, 558
— регулятор (параметрический стабилизатор), 530
— смещения, 480
— суперпозиция, 140
— усиление, 649
— холостого хода, 577
— эталон, 532
Нарращивание
— боковое эпитаксиальное, 334
— монокристаллическое, 116
— на сколотых гранях, 375
— поверхностное, 330
Насыщение, 199
— режим, 207
Насыщение плотности электронов, 199
Нейтральность, 191
— ограничение, 215
— условие, 193, 199, 205
Нелинейная оптика, 282, 403, 456
Нелинейность, 89
— параметр, 160
Непараболичность, 356
Неполярный, 235, 406
Неравновесие, 213, 293
— термодинамическое, 214
Несжимаемый, 366
Нобелевская премия, 39, 41, 327, 536
Номер порядковый атома, 72, 92
Носители
— блуждающий заряд, 412
— вымораживание, 198
— горячие, 579
— захват, 215, 315
— избыточные, 314, 322, 374
— — профиль, 322

- Носители, инжекция, 213, 293
— концентрация, 187
— неосновные, 471, 505
— основные, 471, 483
— плотность, 293, 359
— — избыточные, 297, 322
— — неравновесные, 297
— — равновесная, 297
— пороговая плотность, 619
— свободные, 287
— собственные, 191
— эмиссия, 315
Ньютона закон, 166
Обеднение, 498
— глубокое, 566
Обедненный
— слой, 192, 474, 551
— — ширина, 479, 510
Область
— пространственного заряда, 474
Облучение, 318
Обнаружительная способность, 545, 547, 551
Образование, 331, 334, 685
— дислокаций, 144
Обратная связь
— оптическая, 607
— распределенная, 625
— цепь, 328
Обращенный опал, 449
Ограничение
— пространственное, 265
Оже-рекомбинация, 313
Оксид
— апертура, 634
— прозрачный проводящий, 33, 465–468
Ома закон, 231
Орбиталь, 48
— антисвязывающая, 51
— антисимметричная, 47
— высшая заполненная, 53
— низшая свободная, 53
— перекрытие, 118
— связывающая, 51
— симметричная, 47
Ориентация, 229
— хаотическая в плоскости, 333
Осаждение
— импульсное лазерное, 327
— химическое из газовой фазы, 327
Освещение, 543, 561, 572, 575
Освещенность, 588
— отрицательная, 297
Островковый рост, 388
Осциллятор, 36, 245
— ведущий, 639
— гармонический, 58, 118, 360, 379, 384, 698
— сила, 130, 261, 273, 290, 546, 698–702
Осцилляции
— Блоха, 231
— Вейса, 369
— Франца–Келдыша, 356
— Шубникова–де Гааза, 361, 363
Отжиг, 92
— лазерный, 685
— термический, 685
Отношение «вершина»/«долина», 539
Отношение подавления боковых мод, 625
Отражение, 256–258, 627
— низкий коэффициент, 555
— полное внутреннее, 257, 462, 596
— распределенное, 625
— спектроскопия анизотропии, 328
Отрицательный U -центр, 219
Отсечка, 654, 655, 658, 661, 662
Охранное кольцо, 524
Память, 640, 668
— флеш, 678
— энергонезависимая, 677
Парабола, 172
Парамагнитный ион, 408
Параметр
— s , 56, 113
— Гейзенберга обмена, 408
— Латтинжера, 174
— Хуанга–Райса, 309
Парселла эффект, 453, 458
Пельтье эффект, 230, 254
Переброса процесс, 127
Переключатель, 215
Перекрытие геометрическое, 565
Перенос
— баллистический, 231, 484, 637
— заряда в сильных электрических полях, 244
— заряда в слабом электрическом поле, 233
— заряда и тепла, 253
— зарядовый, 230
— зонный, 422
— тепла, 251
— тепловой, 230
— тока через переход металл–полупроводник, 483
Перестройки диапазон, 627

Переход

- Мотта, 350
- в донорно-акцепторных парах, 312, 594
- вероятность, 259
- глубокий, 523
- дипольный, 273
- запрещенный, 270
- зона-зона, 262
- межподзонный, 636
- металл-диэлектрик, 211
- не прямой, 265
- несимметричный, 506
- оптический, 168, 177, 259, 283, 392, 458
- плавный, 622
- прямой, 263
- сверхрезкий, 533
- смещения, 399
- со сложной структурой, 579

Переходный металл, 409

Периодическая система, 40, 47, 193

Пиролиз, 328

Пироэлектричество, 396

Плазма, 589

- частота, 288, 292, 359

Плазмон, 289

Планарная технология, 37, 471, 547, 633, 672

Планк закон, 296

Пластина, 328

- диаметр, 329
- сращивание, 353, 579, 600
- срез, 329
- эпи-готовая, 331

Пластический поток, 145

Плоскость скольжения, 64, 106

Плотность мод, 444, 458

Плотность потока излучения, 587

Плотность состояний, 182–185, 188, 340, 345, 347, 360, 361, 371, 422

- δ -образная, 366
- двумерная, 184
- поверхностная, 472, 476
- совместная, 262, 349
- у краев зон, 317
- у края валентной зоны, 189
- у края зоны проводимости, 189

Пниктид, 75

Поверхностный индекс, 477

Поглощение, 256, 294, 298, 530, 546, 551, 566

- в атмосфере, 574
- двухфотонное, 270
- зона-зона, 261

Поглощение между ветвями спектра валентной зоны, 268

- на свободных носителях, 259, 286, 358
- на связанных экситонах, 276
- обесцвечивание, 223
- оптическое, 222
- отрицательное, 280
- примесное, 283
- решеточное, 289
- самопоглощение, 311
- спектр, 263, 349, 355
- схематический спектр, 258

Поглощения

- край, 267
- — оптического, 159
- — сдвиг, 280

Подвижность, 233, 347, 359, 370, 484, 650, 684

- в канале, 683
- высокая, 363
- высокая электронная, 234
- дырок, 233
- край, 350, 366
- отрицательная дифференциальная, 658
- поверхностная, 333
- температурная зависимость, 237
- экстремально высокая, 327

Подзона, 185, 361, 546

- край, 341

Подложка

- вращение, 328
- гетеро-, 332
- изгиб, 139, 141
- податливая, 335
- полировка, 330
- прозрачная, 597

Подрешетка, 73, 312, 408

- анионная, 72
- катионная, 72

Позиционно-чувствительный детектор, 556

Показатель преломления, 256, 287, 697

Покрытие

- антиотражающее, 560, 618, 639
- высокоотражающее, 618

Поле

- величина, 564
- внешнее, 355
- встроенное, 495
- встроенное электрическое, 230
- граничное, 570
- дрейфовое, 641
- зависящее от времени электрическое, 286
- кольцевое, 524

- Поле кристаллическое, 224
— магнитное, 167, 170, 231, 240, 265, 283, 358
— макроскопическое электрическое, 132
— однородное, 356
— поверхностное, 501
— поперечное электрическое, 240
— пьезоэлектрическое, 235, 382
— сильное магнитное, 363
— сильное электрическое, 319
— скрещенное электрическое и магнитное, 637
— смещения, 698
— статическое, 286
— электрическое, 166, 171, 230, 248, 287, 355, 477
— электромагнитное, 259
- Полимер, 52
— цепь, 419
- Политипизм, 79
- Полоса остаточного излучения, 290, 292
- Полуполярный, 406
- Полупроводник, 33
— II–VI, 162, 235
— III–V, 162
— аморфный, 60, 69–71, 184, 228, 269, 684
— история, 31
— легированный, 191
— магнитный, 78, 408
— неполярный, 235
— непрямой, 266, 315
— окисный, 327
— органический, 51, 416–426, 494
— поликристаллический, 60, 69
— полужолирующий, 223
— поляризующийся, 396–407
— пространственно неоднородный, 230
— с малой шириной запрещенной зоны, 234
— свойства, 42
— сложный, 36, 73, 156
— собственный, 191
— соли свинца, 165
— сплав, 160
— узкозонный, 192
— ферроэлектрический, 399
— широкозонный, 191, 408, 413, 494
— элементарный, 155, 162
- Поляризация, 132, 257, 273, 341, 547, 697
— р, 257
— s, 257
— ТЕ, 342
— ТМ, 342
— временная зависимость, 132
- Поляризация излучения, 283
— круговая, 265, 414
— спиновая, 412
— спонтанная, 89, 396
— ферроэлектрическая, 77
— электрическая, 235, 396
- Поляризуемость, 290
- Поляритон, 282, 291
— нижняя ветвь, 275
- Полярон, 170, 421, 593
- Пороговый уровень, 619
- Порядок
— антиферромагнитный дальний, 410
— крупномасштабный, 69
— спонтанный магнитный, 408
— упаковки, 73, 79
- Постоянная
— Больцмана, 186
— Пуассона, 142
— Ричардсона, 485, 486
— диэлектрическая, 132, 194, 289, 344
— — высокочастотная, 133
— — отрицательная, 289
— — статическая, 133
— жесткости, 136
— затухания, 249
— нормировочная, 148
— связи Фрелиха, 171
— сжатия, 118
— силовая, 121, 123, 127, 129, 218
— статическая диэлектрическая, 477
— тонкой структуры, 364
— упругости, 118, 135
— фон Клитцинга, 364
— эффективная Ричардсона, 490
- Постоянная времени, 293, 297, 481, 503, 570, 652
— RC , 565
— переориентации, 219
— послесвечения, 588
— релаксации, 231
— эмиссии LO-фотона, 245
- Потенциал
— Леннарда–Джонса, 57
— асимметричный, 118, 547
— атомный взаимодействия, 118
— внешний, 479
— встроенный, 474, 481, 507
— гармонический, 118
— гидростатической деформации, 179, 234
— дальнодействующий кулоновский, 319
— двумерной потенциальной ямы, 378
— диффузионный, 474

- Потенциал диффузионный, неоднородности, 486
- инверсии поверхности, 663
 - ионного ядра, 193
 - короткодействующий, 193
 - кристаллический, 153
 - кулоновский, 153
 - минимум, 349
 - оптический деформационный, 180
 - периодический, 34, 148, 195
 - плоской ямы, 572
 - прямоугольной ямы, 150
 - пьезоэлектрический, 406
 - распределение, 479
 - связывающий, 340
 - со сдвоенными потенциальными ямами, 163
 - треугольной потенциальной ямы, 345
 - трехмерной потенциальной ямы, 379
 - флуктуаций, 349
 - химический, 216, 705
 - чисто кулоновский, 283
 - экранированный кулоновский, 234
- Потенциальной ямы емкость, 568
- Потери, 618
- внутренние, 618
 - на зеркале, 618
- Поток
- излучения, 587
 - световой, 587
- Поток тепла, 251
- Потоковое движение, 637
- Правила отбора, 265, 341
- для оптических переходов, 342
 - поляризации, 547
- Предвестник, 327
- Предпробойный режим, 521
- Преципитаты, 208
- Приближение
- Больцмана, 187, 188, 489
 - Борна-Оппенгеймера, 59, 309
 - ВКБ (Венцеля-Крамера-Бриллюэна), 319
 - адиабатическое, 59, 655
 - времени релаксации, 231, 286
 - гармоническое, 118
 - двухзонное, 282
 - дипольное, 260
 - квазикубическое, 178
 - огибающих функций, 340
 - плавного канала, 654
 - резкой границы, 477, 505, 654
 - эффективного кристалла, 88, 161
- Прибор
- высокочастотный, 223
 - двухполюсник, 471
 - мощный, 230
 - надежность, 683
 - оптоэлектронный, 256
 - охлаждение, 230
 - работоспособность, 192
 - фотонный, 256
- Приборы с зарядовой связью, 566–573
- Приемник изображения, 547, 568, 572
- Примеси, 92, 110, 186, 227, 283, 298, 315
- амфотерные, 208
 - внедрения, 209
 - закрепление, 110
 - заряженные, 283
 - изовалентные, 92
 - изоэлектронные, 276, 594
 - концентрация, 186
 - мелкие, 193
 - фоновые, 205
 - энергия связи, 343
- Принцип запрета Паули, 703
- Пробой, 521, 551, 558, 648
- Проводимость, 186, 230–232, 421, 543, 566
- n-типа, 202
 - высокочастотная, 249
 - дырочная, 202
 - канала, 383, 653
 - комплексная, 249, 286
 - металлическая, 231
 - одномерная, 367
 - омическая, 192
 - при нулевом поле, 364
 - продольная, 366
 - p-типа, 202
 - собственная, 191, 199
 - тепла, 251–252
 - тип, 209
- Прозрачность, 619
- Пропускание, 256
- Пространственного заряда область, 476, 499, 506
- емкость, 481, 503
- Профиль пучка, 617, 633
- Процесс
- активации, 218
 - причинно-обусловленный, 696
- Процессы переноса, 230–255, 382
- Прыжковая проводимость, 171
- Пуассона
- коэффициент, 137
 - уравнение, 346, 477, 500, 507, 655

- Пула-Френкеля эффект, 319
 Пьезоэлектричество, 396, 403
- Раби частота, 453, 456
 Работа выхода, 472, 475, 495, 497
 Равновесие
 — состояние, 293
 — стационарное, 489
 — термодинамическое, 186, 213, 214, 295, 297, 313, 315, 345, 472
 Радиометрия, 587
 Радиус минимальный, 371
 Разупорядочение, 69, 88, 117, 161, 184, 268, 361, 486
 — изотопное, 302, 305
 — катионов, 76
 — конфигурационное, 95
 Разупорядоченная битовая последовательность, 630
 Распределение
 — Бозе-Эйнштейна, 235, 296, 705
 — Больцмана, 187
 — Гаусса, 349, 486
 — Планка, 704
 — Ферми-Дирака, 186, 348, 704
 — биномиальное, 305
 — вырожденное, 187, 278
 — невырожденное, 187
 — спектральной мощности, 589
 Рассеяние, 358
 — время, 243
 — горячих носителей, 637
 — деформационный потенциал, 235
 — квазиупругое, 235
 — матрица, 442
 — междолинное, 660
 — микроскопика процессов, 234
 — на границах зерен, 237
 — на ионизированных примесях, 234, 347
 — на полярных оптических фононах, 235
 — на примесях, 681
 — на пьезоэлектрическом потенциале, 235
 — на фононах, 286
 — неупругое, 235
 — орбита, 370
 — процесс, 231
 — резерфордовское, 234
 — спина, 414
 — теория, 440
 Растворимость, 88, 103, 104, 212, 224
 Расщепление, 218, 303
 — Зеемана, 283, 303
 — в кристаллическом поле, 177
 — долинно-орбитальное, 302
 Расщепление спиновое, 358, 364
 Рашби эффект, 414
 Резонатор
 — Фабри-Перо, 454, 607
 — внешний, 607
 — гексагональный, 463
 — деформированный, 457, 460
 — зеркало, 453
 — короткий, 618
 — микроскопический, 457-464
 — мода, 453
 — оптический, 607
 — полый, 454
 — спиральный, 463
 Рекомбинация, 205, 293-323, 415, 422, 483, 503, 528, 542, 652
 — Оже, 313
 — безызлучательная, 215, 645
 — бимолекулярная, 296
 — в донорно-акцепторных парах, 312
 — в квантовых ямах, 347
 — динамика, 297
 — зона-зона, 293
 — зона-примесь, 315
 — излучательная, 327, 594
 — поверхностная, 320
 — свободных экситонов, 298
 — связанных экситонов, 298
 — скорость, 490
 — спектр, 392
 — спонтанная, 293
 — ток, 320, 595
 — центр, 318, 534
 — экситонов, 298
 Релаксация
 — время, 297
 — гиперболическая, 297
 — носителей, 293
 — пластическая, 144, 388
 Решетка, 547
 — 1D Браве, 118
 — 2D Браве, 65
 — 3D Браве, 66
 — Бравэ, 60, 65
 — гексагональная плотноупакованная, 68
 — ионная, 170
 — колебания, 118-133
 — кубическая гранецентрированная, 67
 — кубическая объемно-центрированная, 67
 — несоответствие, 134, 141, 335
 — обратная, 80-85, 149
 — период, 370

- Решетка, постоянная, 88, 118, 123, 141, 162
— простая кубическая, 66
— пустая, 149
— распределенная, 627
— расширение, 164
— релаксация, 94, 218, 222
— совпадающие, 335
— соответствие, 162
— температура, 245, 282
— узел, 209
— ячейка, 60
- Рост
— кинетика, 209
— методы, 327
— по Вольмер–Веберу, 331
— по Странски–Крастанову, 331, 388
— по Франку–Ван дер Мерве, 331
— по Чохральскому, 328
— по шаблону, 386
— псевдоморфный, 141
— спиральный, 106
- Самосборка, 388
Самосогласование, 346
Свертка, 349
Сверхпроводимость, 59
Сверхрешетка, 85, 231, 338, 341, 344–345, 607
— буферных слоев, 330
— изотопическая, 352
Светимость, 587
Свободное пространство, 94
Связь, 643
— sp^2 , 51
— sp^3 , 47
— Ван-дер-Ваальса, 57
— гомополярная, 55
— длина, 55, 69, 88, 94, 137, 161
— емкостная, 382
— ионная, 53
— ковалентная, 47
— металлическая, 57
— разрыв, 147
— свободные, 71
— сила, 162
— сильная, 334, 453
— слабая, 453
— смешанная, 54
— тетраэдрическая, 49, 193
— угол, 69
— упругая, 118
— частично ионная, 132
— электронная пара, 47
- Серповидные квантовые проволоки, 371
- Сигнал/шум отношение, 545, 553, 563
Сила, 167
— Ван-дер-Ваальса, 53
— Лоренца, 240, 364
— возвращающая, 133, 399
— диссипативная, 249
— изображения, 480
Симметрия
— по отношению к обращению времени, 155
— по отношению к пространственной инверсии, 155
— понижение, 218
— тетрагональная, 283
— тригональная, 221
Сингулярность, 140, 182, 262
— Ван Хова, 182, 262
— Ферми краевая, 348
Скальвание, 147, 375, 618
Скорость, 366
— «убегания» фотонов, 620
— Оже-рекомбинации, 313
— вытягивания, 328
— генерации, 251, 293, 543
— групповая, 120, 166, 441
— дрейфовая, 245
— дрейфовая насыщения, 244, 555, 656
— захвата, 316
— звука, 120, 235
— максимальная, 231
— поверхностной рекомбинации, 320
— покидания ямы, 548
— полной рекомбинации, 295
— превышение насыщения, 247
— рассогласования, 565
— рекомбинации, 251, 295
— роста, 328
— света, 287
— соответствие, 565
— средняя носителей, 231
— тепловая, 316, 485
— термо Оже-генерации, 313
— термогенерации, 296
— туннелирования, 320
— фазовая, 120
— эмиссии, 316, 319
— эффективная диффузии, 490
Скручивание, 142
— направление, 144
Слиток, 328
Слой
— активный, 606
— аморфный, 333

- Слой дополнительный, 681
— зародышевый, 334
— инверсионный, 363, 364, 654
— полуизолирующий, 215
— последовательность, 338
— пространственного заряда, 474
— смачивающий, 331
Смешиваемости щель, 85
Смещение, 106, 118, 140, 222, 235, 398
— атомов, 218
— ионов, 170
— параметр, 75
Смыкание, 648
Снелиуса закон, 257
Снятие с подложки, 598
Совершенство слоев, 68
Соединение
— ионного типа, 54
— типа $A^{II}B^{VI}$, 54
— типа A^IB^{VII} , 53
— углеродное, 51, 416
Солнечная батарея, 230, 574–586
Солнечный спектр, 574
Солнце, 574
Сопротивление
— отрицательное дифференциальное, 539
— последовательно включенное, 579
— шунтирующее, 579
Соразмерность, 370
Состояние
— внутри запрещенной зоны, 477
— делокализованное, 366, 368
— краевое, 367
— локализованное, 366
— макроскопическое квантовое, 368
Спаривание
— антиферромагнитное, 408
— в наноструктурах, 371
— междолинное, 283
— ферромагнитное, 412
Спектроскопия
— Мессбауэра, 209
— глубоких уровней, 222
— полной проводимости, 481
— рамановская, 352
Спин, 155, 173, 265, 409
— LED, 414
— вращение, 414
— полный, 273
— управление, 415
— ядерный, 195, 303
Спиновое стекло, 410
Спиновый транзистор, 414
Спинодаль, 87
— распад, 87
Спинтроника, 408, 414
Сплав, 85, 228, 408, 494
— разупорядоченный, 85, 305
— трехкомпонентный, 80, 85, 162
— четырехкомпонентный, 86
Средняя длина свободного пробега, 232, 370
Сродство к электрону, 473
Стехиометрия, 85, 209
Стирлинга формула, 95
Сток, 653
Стокса сдвиг, 349, 486
Сtoneя формула, 142
Структура
— CsCl, 71
— NiAs, 78
— алмаза, 71, 147, 161
— встречно-штыревая, 560
— вюрцита, 73, 162
— делафосситов, 77
— диэлектрика, 440–464
— каменной соли, 54, 71, 78, 162
— оболочек, 472
— орторомбическая, 54
— периодически направленная, 403
— перовскита, 77, 398
— псевдоморфная, 335
— тетрагональная, 54
— типа «полевого кольца», 524
— флюорита, 76
— халькоперита, 73
— характерная, 384
— цинковой обманки, 54, 72, 116, 147, 161, 163
Схема
— замыкание, 254, 577
— интегральная, 36, 40, 666
— — миллиметрового диапазона, 530
— оптоэлектронная интегральная, 451
— открытая, 253, 577
— с общей базой, 641, 647, 649
— с обратной связью, 650
— с общим коллектором, 647, 650
— с общим эмиттером, 644, 648, 649
— считывания, 568, 573
— эквивалентная, 521, 532, 545, 553
Сцинтиллятор, 588
Сцинтилляторный детектор, 592
Тактовая частота, 674
Твердотельный умножитель, 564
Тейлора ряд, 251
Температура Дебая, 235

- Температура Кюри, 399, 408, 412
— Кюри-Вейса, 402
— градиент, 251
— локальная, 214
Температурная неустойчивость, 521
Тензор, 692
— диэлектрический, 287
— диэлектрический магнитооптический, 359
— нелинейный диэлектрической восприимчивости, 282
— обратной эффективной массы, 167, 195
— проводимости, 364
— удельного сопротивления, 364
Теория
— возмущений, 218
— — временная, 259
Теплоемкость, 401
Теплота
— скрытая, 401
— сток, 254, 599, 606, 622
Термализация, 349, 486
— неполная, 350
Ток
— дивергенция, 251
— диффузионный, 249, 552
— избыточный, 537, 539
— короткого замыкания, 577
— насыщения, 485, 491, 656
— растекания, 622
— темновой, 548, 553, 560, 566, 577
— туннельный, 205, 491, 537
— усиление, 644, 649
— утечки, 579
— фото-, 544, 575
— фотогенерации, 552
— частиц, 249
Толщина
— барьера, 344
— квантовой ямы, 339
— критическая, 144–147, 335, 376
— окисла, 571
— пленки, 145
Томсона разогрев, 254
Точка
— Γ , 84, 120, 122, 155, 159, 267
— F , 159
— K , 85
— L , 85, 155–157, 161
— M , 159
— X , 85, 122, 155, 161
— Дирака, 428, 432, 437
— критическая, 262
Точка пересечения, 221
— седловая, 262
Травление, 108, 330, 386
— RCA, 330
— Ширази, 330
— анизотропное, 116, 371
— жидкостное химическое, 386
— ионно-реактивное, 109, 386, 618
— плазменное, 109
— термическое, 330
— ямки, 109
Транзистор, 36, 230, 640–687
— JFET, 36
— MESFET, 36, 38, 654
— MOSFET, 33, 38, 364, 660
— биполярный, 37, 641–653
— гетеробиполярный, 327, 650
— органический, 687
— планарный, 38
— полевой, 33, 34, 653
— с высокой электронной подвижностью, 327, 680
— светоизлучающий, 652
— тонкопленочный, 687
— точно-контактный, 36
— эффект, 39
Трение, 231
Триггер, 37
Трион, 278, 392, 394
Туннелирование, 39, 344, 349, 483, 491, 521, 531, 548
— Фаулера–Нордгейма, 678
— неупругое, 539
— облегченное, 320
— прямое, 319
— ток, 382
— фонон-облегченное, 320
— фотон-облегченное, 320, 356
Угол
— Брюстера, 257
— Эйлера, 691
— коническое сужение, 638
— критический, 257
Ударная ионизация, 247, 521, 562
Ударный механизм, 98
Удельное сопротивление, 231
— высокое, 223
— отрицательное дифференциальное, 245
— поперечное, 364
Узкое горло, 275
Умножения область, 565
Упорядочение, 89
— CuAu, 91

- Упорядочение, CuPt, 90
— поверхностное, 391
Упругость, 134–147
Уравнение непрерывности, 251
Урбаха хвосты, 267
Уровень
— Ландау, 360, 361, 363, 364, 366, 410
— близ середины запрещенной зоны, 318, 320
— глубокий, 193, 214, 285, 534
— заселенность, 219
— квантовый, 340
— середины запрещенной зоны, 282
Усиление, 298, 548, 606, 612, 624, 627, 639
— дифференциальное, 630
— максимальное, 627
— область, 564
— света, 606
Усилитель
— мощности, 639
— оптического излучения, 607, 638
Ускорение, 167
Уширение
— Штарка, 283
— неоднородное, 349, 366, 395
— сплавное, 305
— фононное, 272
Фаза, 106, 116, 123, 627
— Блоха, 442
— диаграмма, 87, 282
— кубическая, 398
— метастабильная, 80, 156
— множитель, 151, 442
— орторомбическая, 398, 402
— парамагнитная, 410
— параэлектрическая, 397, 400
— переход, 69, 73, 162, 281, 397, 399, 679
— — второго рода, 400
— — первого рода, 401
— противоположная, 132
— разделение, 87
— ромбоэдрическая, 402
— сдвиг, 369
— спинового стекла, 410
— тетрагональная, 159, 398, 402
— тригональная, 398
— ферроэлектрическая, 397, 400
Фано резонанс, 286
Ферми
— жидкость, 282
— золотое правило, 260, 440, 458
— интеграл, 188, 251
— квазиуровень, 213, 298, 483, 566, 660
Ферми локальный квазиуровень, 214
— поверхность, 360
— собственный уровень, 193, 204, 499
— сфера, 231
— уровень, 186, 198, 200, 203, 206, 278, 317, 345, 363, 394, 472, 494
— — градиент, 250
— энергия, 360
Ферми–Дирака статистика, 215
Фермион, 703
Ферромагнетик гейзенберговский, 408
Ферроэлектричество, 396, 397
Фика закон, 249
Флуктуации, 87, 305, 349
— амплитуды, 631
— вакуума, 440
— размера квантовой точки, 395
— фазы, 631
Флуоресценция, 422
Фоновое излучение, 553
Фонон, 59, 118, 127, 265
— LA, 122
— LO, 122, 133, 171, 235
— TA, 122
— TO, 133
— Бозе–Эйнштейна модель, 166
— акустический, 123, 234, 275
— в сплавах, 130
— — двухмодовый, 130
— — одномодовый, 130
— дисперсия, 123, 166
— длинноволновый, 133
— инфракрасная активность, 259
— испускание, 313
— мягкий, 399
— оптический, 123, 166, 289, 292
— — эмиссия, 245
— поглощение, 320
— реплика, 422
— усредненная температура, 166
— уширение, 272
— энергия, 352
Фосфор, 588
Фосфоресценция, 422
Фотодетектор, 215, 230
— FIR, 283
— бегущей волны, 565
— на квантовых ямах, 546
Фотодиод, 551–574
— pin, 554
— лавинный, 551, 562–565, 573
— матрица, 572
— металл–полупроводник–металл, 556

- Фотокатализ, 542
- Фотометрия, 587
- Фотонов подсчет, 521
- Фотопроводимость постоянная, 222
- Фотопроводник, 543, 545
- Фоторезистор, 471
- Франка-Кондона принцип, 309
- Френеля формулы, 257, 443
- Функция
 - Бесселя, 380
 - Блоха, 148, 168, 214, 260, 273, 340, 341, 706
 - Больцмана, 349
 - Ферми, 186, 296, 705
 - Хенкеля, 380
 - диэлектрическая, 132, 133, 260, 287, 455, 696
 - огибающая, 340, 710
 - ошибок, 349
 - статическая диэлектрическая, 399
 - сферические гармоники, 380
 - цветопередачи, 589
- Фурье
 - коэффициент, 153
 - преобразование, 81, 696
 - ряд, 152
- Халькогениды, 74, 679
 - атомы, 217
 - европия, 408
 - примесь, 217
 - свинца, 157
 - стекло, 219
- Хаотическое движение, 250
- Хвост
 - плотности состояний, 361, 366
 - распределения носителей, 478
 - экспоненциальный, 355
- Хейнса правило, 300
- Химический сдвиг, 283
- Холла
 - измерения, 364, 369
 - квантовая жидкость, 366
 - коэффициент, 242, 364
 - — знак, 243
 - плато, 364, 367
 - постоянная, 242
 - сопротивление, 366, 370
 - ток, 366
 - фактор, 244
 - эффект, 222, 240–244
 - — дробный квантовый, 368
 - — квантовый, 39, 327, 363
 - — оптический, 359
 - Холла эффект целочисленный квантовый, 364
 - — электрический, 360
- Хунда правило, 409
- Цветность, 589
- Циклотронная
 - орбита, 360, 370
 - частота, 241, 359
- Циклотронное движение, 231, 358, 370
- Циклотронный резонанс, 170
- Частичная сумма, 703
- Частота
 - высокая, 650, 660, 684
 - отсечки, 650
 - смешивание, 529
- Черное тело, 545
- Четвертьволновая слоистая система, 443
- Число характерное, 95
- Чистота, 186
- Чувствительность (эффективность), 552
- Шенфлиса обозначения, 62
- Шереховатость, 330, 461
- Ширина зоны, 545, 553, 565
- Шокли-Рида-Холла кинетика, 296, 315
- Шоттки эффект, 479
- Шоттки-Мотта модель, 472
- Шредингера уравнение, 148, 153, 340, 346, 355, 371, 441, 706
- Штарка эффект
 - второго порядка, 358
 - квантово-ограниченный, 352, 405, 628
- Шубникова-де Гааза эффект, 363
- Шум
 - генерационно-рекомбинационный, 545
 - дробовой, 545, 553
 - избыточный, 563
 - источник, 553
 - тепловой, 545, 553, 564
 - эквивалентная мощность, 545, 552
- Щелочно-галлоидные кристаллы, 171
- Эберса-Молла модель, 645, 647
- Эйлера углы, 136
- Эйнштейна соотношения, 250
- Экситон, 34, 258, 269–272, 423
 - Френкеля, 423
 - внутрипочечный, 423
 - делокализованный, 350
 - динамика, 349
 - заряженный, 278, 392

- Экситон, ионизация, 357, 358
— корреляция, 357
— локализованный, 350
— межцепочечный, 423
— объем, 305
— орто-, 273
— пара-, 273
— поляритон, 273
— поперечный, 273
— продольный, 273
— радиус, 269
— рекомбинация, 298
— самозахваченный, 593
— свободный, 298, 305
— связанные, 276
— сила осциллятора, 270
— состояния несвязанные (рассеяния), 272
— темный, 273
— энергия связи, 269, 343
— яркость, 273
Электрография, 545
Электролюминесценция, 33, 684
Электромагнитный спектр, 256
Электронно-дырочные капли, 281
Электронная
— дисперсия, 166
— конфигурация, 47, 408
— плотность, 187
— проводимость, 57
— функция распределения, 186
Электронные ловушки, 315
Электронный волновой пакет, 166
Электронный газ
— двумерный, 184, 234, 347, 362, 370
— одномерный, 185
— свободный, 184
— трехмерный, 184, 360
Электронов
— уравнение движения, 166
Электроны
— валентные, 57, 148
Электроотрицательность, 55, 290
Электропоглощение, 495
Элементарная ячейка, объем, 168
Эллипсометрия, 359
Эмиссия
— вероятность, 319
— полевая, 483, 491
— спонтанная, 293, 440
— стимулированная, 260, 295, 298
— термоактивированная, 319
— термоионная полевая, 491
— термоэлектронная, 483, 548
Эмиттер, 641
— повторитель, 650
Энергетическая
— щель, 51, 53, 153
— яркость, 587
Энергетический
— параметр, 168
Энергия
— Дирака, 430, 432
— Маделунга, 53
— Ридберга, 195, 269
— активации, 97, 229
— барьер, 219
— дефектообразования, 92
— диссипация, 366
— зарядки, 221
— захвата, 221
— излучения, 453
— ионизации, 194, 319
— кинетическая, 153
— корреляции, 280
— кулоновская, 219
— локализации, 340
— нулевых колебаний, 58
— обменная, 280
— оптоэлектронная, 356
— плотность, 230
— поверхностная, 388
— потери, 245
— свободная, 215, 400
— сохранение, 265
— тепловая, 235
— упругая, 134
— электростатическая, 382
Энтальпия, 94
— миграции, 97
— образования дефекта, 95, 97
— свободная, 94, 216
— смешивания, 87
Энтропия, 94, 401
— беспорядка, 95
— конфигурационная, 87
— образования, 95
Эпитаксиальные соотношения, 332
Эпитаксия
— жидкофазная, 327
— из металлорганической газовой фазы, 327
— молекулярно-лучевая, 327
— тонких пленок, 328
Эрли эффект, 647, 648
Эффект
— поля, 319

- Эффект поляронный, 171
— термоэлектрический, 253
- Эффективная масса
— примеси, 195, 214
— теория, 195, 710
- Эффективность
— внешняя, 621
— — квантовая, 595
— внутренняя квантовая, 595, 622
— дифференциальная, 621
— квантовая, 386, 544, 551
— — полная, 595, 622
— максимальная солнечного элемента, 577
— преобразования, 577, 588
— светоизвлечения, 595
— электрооптического преобразования, 622, 639
— эмиттера, 644
- Юнга модуль, 136, 137
- Яна-Теллера эффект, 94, 218, 219
— динамический, 219
- Яркость, 588, 589
— видимая, 587
— высокая, 599
— наблюдаемая, 594
- Ячейка
— Вигнера-Зейтца, 61, 84
— блок, 61, 396
— внутренний параметр, 73, 89, 397
— примитивная элементарная, 61
— примитивный блок, 79
— сдвоенная, 579
— фотоэлектрохимическая, 542
— элементарная, 61

Научное издание

ГРУНДМАН Мариус

**ОСНОВЫ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
НАНОФИЗИКА И ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ**

Редактор *Т.С. Днепровская*
Корректор *О.П. Келдыш, В.Р. Игнатова*
Оригинал-макет: *В.В. Затекин*
Оформление переплета: *Д.Б. Белуха*

Подписано в печать 26.06.2012. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 62,72. Уч.-изд. л. 70,0. Тираж 300 экз. Заказ №1015

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
<http://www.fml.ru>

Отпечатано с электронных носителей издательства
в ООО «Чебоксарская типография № 1»
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15
Тел.: (8352) 28-77-98, 57-01-87
Сайт: www.volga-print.ru