§ 8 «Полупроводниковые материалы. Электропроводность полупроводниковых материалов, влияние на нее различных факторов»

Полупроводники – материалы, которые в зависимости от их состава и концентрации примесей могут иметь концентрацию электронов близкую к нулю (тогда они являются изоляторами) и близкую к концентрации электронов в металле (тогда они являются проводниками). Возможность изменять в широких пределах электропроводность не только технологическими методами, но и используя внешние воздействия, позволила создать на основе полупроводников твердотельные электронные приборы.

В полупроводниках, в которых отсутствуют дефекты и примеси (их принято называть *собственными*) с ростом температуры проводимость растет по экспоненциальному закону:

$$\sigma(T) \approx \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \qquad (1)$$

где σ_0 – некоторая слабо изменяющаяся величина (часто ее температурной зависимостью пренебрегают);

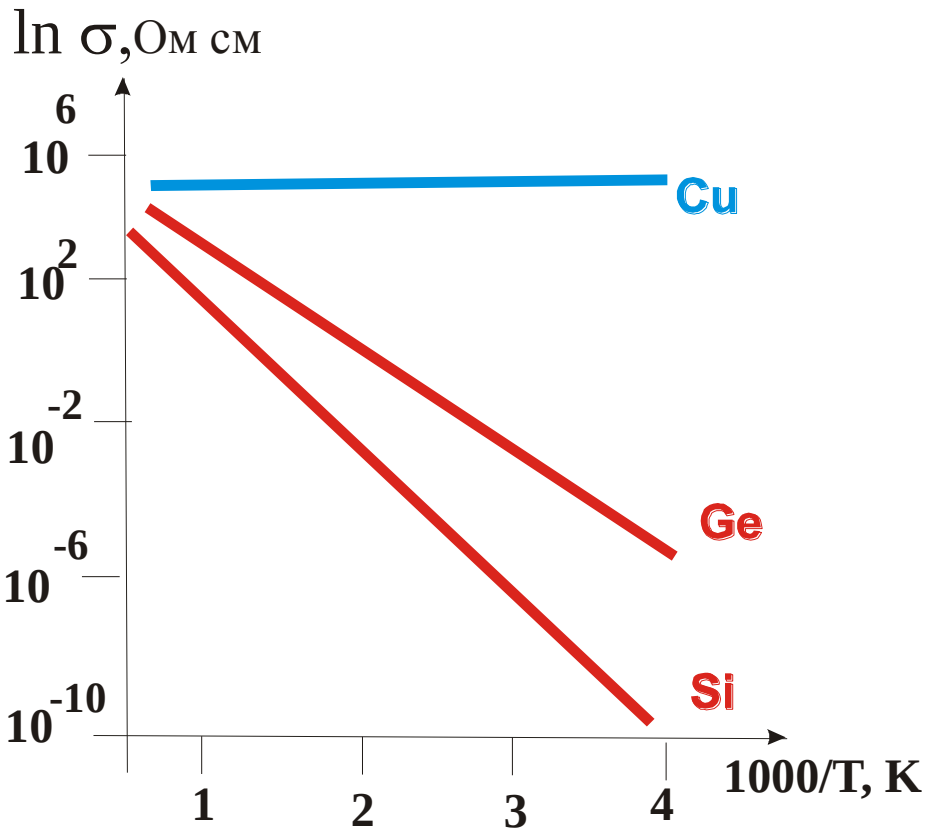
ΔE – ширина запрещенной зоны полупроводникового материала;

k – постоянная Больцмана ($8{,}6142 \cdot 10^{-5}$ эВ/К);

T – абсолютная температура (в градусах К).

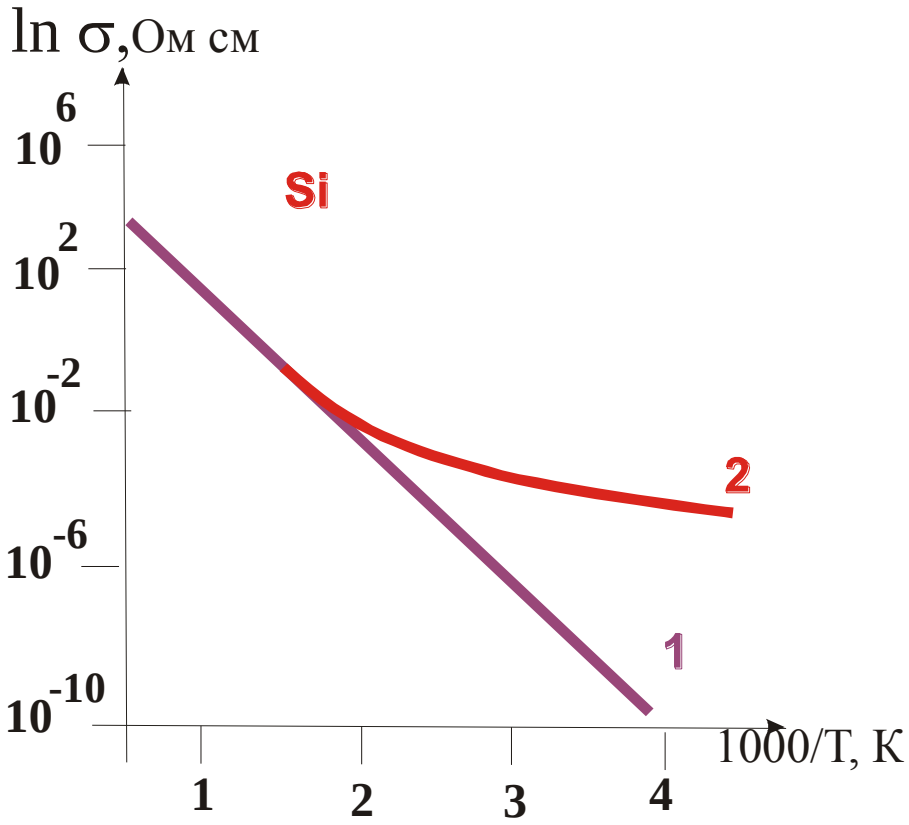
Если прологарифмировать (1), то получим:

$$\ln[\sigma(T)] \approx \sigma_0 - \frac{\Delta E}{kT} = \sigma_0 - \frac{\Delta E}{k}\frac{1}{T}.$$



Зависимость электропроводности нелегированных материалов от температуры

Из рисунка видно, что логарифм проводимости линейно зависит от 1/T, причем наклон прямой линии определяется величиной ΔE, поэтому для полупроводников графики электропроводности очень удобно строить, откладывая по вертикальной оси проводимость в логарифмическом масштабе, а по горизонтальной оси – величину, пропорциональную обратной температуре.
На следующем рисунке показана зависимость электропроводности собственного кремния от температуры при освещении его солнечным светом.



Влияние освещения на температурную зависимость электропроводности:
1 – зависимость, измеренная в темноте, 2 – при освещении

Изменение электропроводности может быть связано с изменением концентрации носителей заряда и их скорости. В большинстве случаев влияние концентрации носителей заряда на электропроводность более сильное.

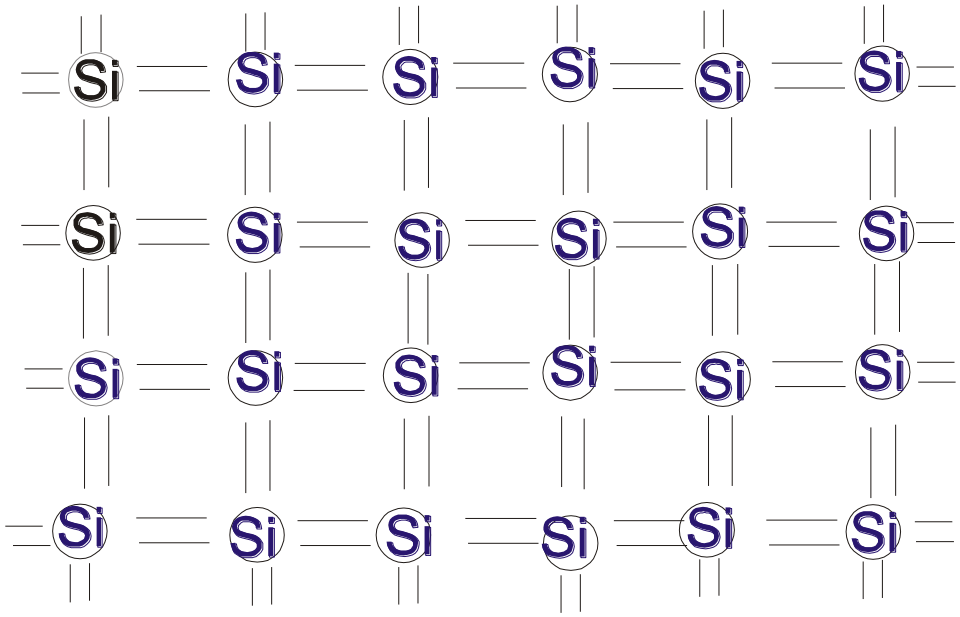
§ 9 «Свободные носители заряда. Электроны и дырки»

Носителями заряда являются электроны и протоны. В вакууме и газах электроны и протоны могут быть свободными, в твердых телах и жидкостях электроны и протоны связаны с атомами и их заряды нейтрализуют друг друга.
Полупроводниковые кристаллы образуются из атомов, расположенных в определенном порядке. Электроны могут находиться только в строго определенных энергетических состояниях. Изменение энергии электрона возможно при поглощении или испускании кванта электромагнитного излучения с энергией, равной разности значений энергий на начальном и конечном уровне.
Для полупроводников структура зон такова, что нижняя разрешенная зона полностью заполнена валентными электронами, поэтому ее называют валентной. Потолок валентной

зоны обозначают Ev. В ней электроны перемещаться под действием поля и набирать энергию не могут, поскольку все энергетические уровни заняты и электрон не может переходить с занятого состояния на занятое. Поэтому электроны в полностью заполненной валентной зоны не участвуют в создании электропроводности. Верхняя зона в отсутствии внешнего возбуждения свободна от электронов и, если каким либо образом туда забросить электрон, то под действием электрического поля он может создавать электропроводность, поэтому эту зону называют зоной проводимости. Дно зоны проводимости принято обозначать Ec. Между зоной проводимости и валентной зоной находится запрещенная зона шириной ΔE (или Eg), в которой, согласно законам квантовой механики, электроны находиться не могут (подобно тому, как электроны в атоме не могут иметь энергии, не соответствующие энергиям электронных оболочек). Для ширины запрещенной зоны можно записать:

$$\Delta E = Ec - Ev.$$

Поскольку в отсутствии внешнего возбуждения валентная зона полностью заполнена (вероятность нахождения электрона на Ev равна 1), зона проводимости полностью свободна (вероятность нахождения электрона на Ec равна 0), то уровень Ферми с вероятностью заполнения ½ должен находиться в запрещенной зоне. В беспримесных и бездефектных полупроводниках (их принято называть *собственными*) он лежит вблизи середины запрещенной зоны. Однако электроны там находиться не могут, поскольку там нет разрешенных энергетических уровней.



Схематическое представление бездефектного кристалла кремния

При уходе электрона в зону проводимости он делокализуется и может перемещаться по зоне от одного атома к другому. Он становится электроном проводимости и может создавать электрический ток. Т.е. появился свободный носитель заряда, хотя на самом деле электрон не покидал кристалл, у него только появилась возможность перемещаться из одного места кристалла в другое.

На месте, откуда ушел электрон, условие электронейтральности нарушается и возникает положительно заряженная вакансия электрона, которую принято называть дыркой (положительный заряд обусловлен не скомпенсированным зарядом ядра).

На место, откуда ушел электрон, может переместиться соседний электрон, что приведет к перемещению положительно заряженной дырки. Таким образом, перемещение валентных электронов, заполняющих свободное электронное состояние, приводит к перемещению вакансии, в которой нарушено условие компенсации заряда, т.е. дырки. Вместо того, чтобы рассматривать движение валентных электронов, которых в валентной зоне чрезвычайно много, рассматривают перемещение положительно заряженных дырок, которых мало и которые так же как электроны могут переносить заряд.

Если квантом света с $h\nu > \Delta E$ один из электронов переброшен в зону проводимости (стал свободным), т.е. у одного из атомов была разорвана одна из валентных связей, тогда в кристалле помимо не связанного с атомом электрона возникнет положительно заряженный ион. Способность самого иона под действием поля перемещаться очень мала, поэтому ее не учитывают. Поскольку в кристалле атомы расположены близко друг от друга к этому иону может притянуться электрон от соседнего атома. В этом случае положительная дырка возникает у соседнего атома, откуда ушел валентный электрон и т.д.

Для идеального, не имеющего примесей и дефектов кристалла, концентрация электронов будет равна концентрации дырок. Это *собственная концентрация носителей заряда:*

$$n_i = p_i,$$

значок i означает концентрацию носителей для собственного полупроводника (intrinsic – собственный). Для невырожденного полупроводника справедлив закон действующих масс:

$$np = n_i^2.$$

Следует отметить, то это соотношение выполняется не только для собственных, но и для легированных полупроводников, в которых концентрация электронов не равна концентрации дырок.

Поскольку в полупроводниках имеется два типа носителей заряда, удельная электропроводность складывается из двух составляющих – электронной и дырочной:

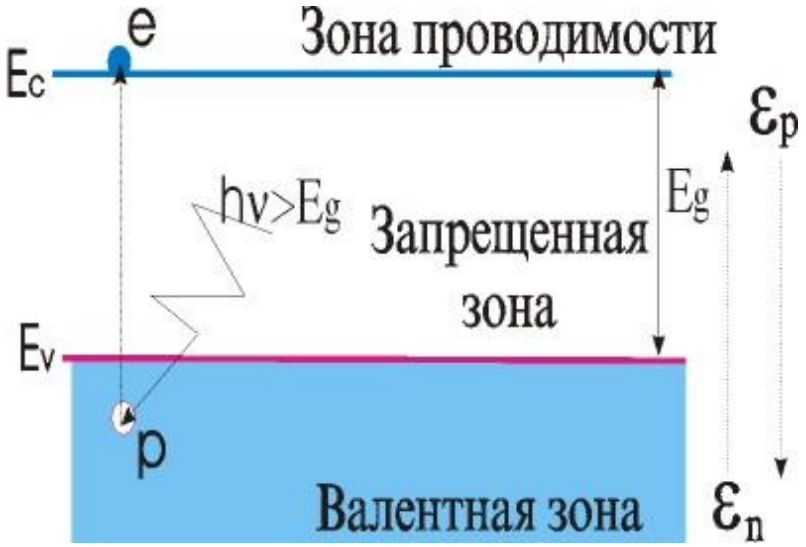
$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = en\mu_n + ep\mu_p, \qquad (2)$$

где μ_n и μ_p – подвижности электронов и дырок.

Для собственного полупроводника удельная электропроводность рассчитывается по формуле:

$$\sigma = en_i(\mu_n + \mu_p).$$

Направление движения дырки противоположно направлению движения электрона.



Энергетическая диаграмма, поясняющая возникновение электрона и дырки в собственном полупроводнике

Таким образом, в качестве носителей заряда в любой среде могут выступать способные перемещаться под действием электрического поля электроны – n и дырки – p.
Наличие в кристалле примесей и дефектов приводит к появлению в запрещенной зоне энергетических уровней, положение которых зависит от типа примеси или дефекта. Для управления электрическими свойствами полупроводников в них специально вводят примеси (легируют). Введение в элементарный полупроводник IV группы периодической системы элементов, например Si, примеси элементов V группы (доноров) приводит к появлению дополнительных электронов и соответственно преобладанию электронной проводимости (n-тип), введение элементов III группы приводит к появлению дополнительных дырок (p-тип).

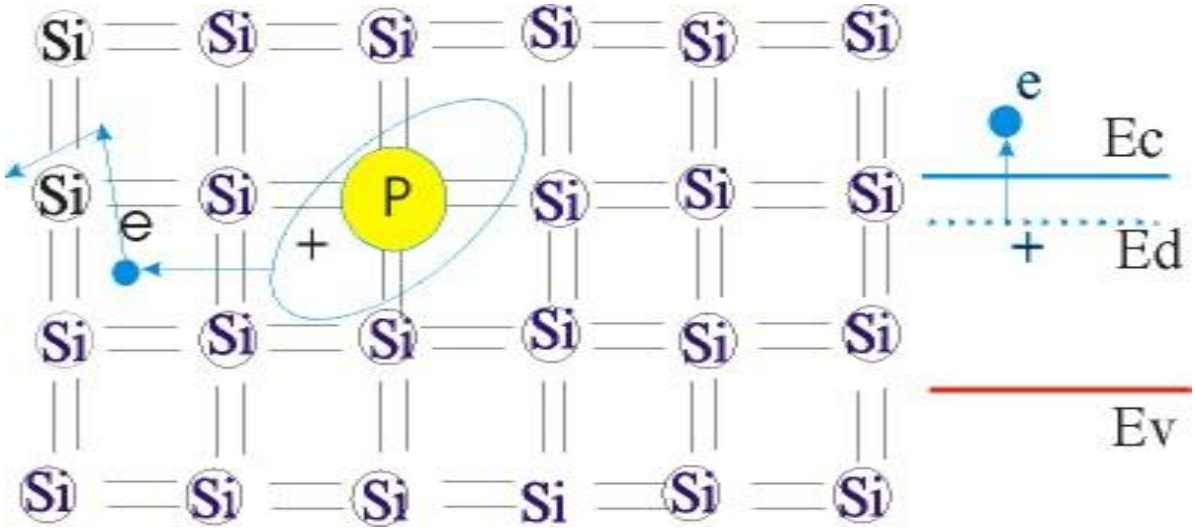


Схема образования свободного электрона и заряженного донорного атома при легировании Si элементами V группы периодической системы

Энергия ионизации доноров, как правило, не велика (0,005 – 0,01 эВ) и при комнатной температуре они практически все отдают свои электроны. Введение донорной примеси

приводит к увеличению концентрации электронов, поскольку энергия связи электронов с примесным атомом меньше, чем с основным атомом решетки, то ему легче оторваться. При некоторой температуре (ее называют температурой истощения примеси) почти все примесные атомы будут термически ионизованы, тогда концентрация электронов в зоне проводимости будет примерно равна концентрации донорных атомов. При этом концентрация электронов становится значительно больше концентрации дырок, которые могут возникнуть только за счет тепловой активации валентных электронов. Такие материалы будут обладать электронной проводимостью. Их называют материалами n-типа. Электроны в них являются основными носителями заряда и обозначаются n_n, соответственно дырки – неосновные носители заряда и обозначаются p_n.
Для области истощения примеси получим:

$$n_n \cong N_d,\ p_n \cong \frac{n_i^2}{Nd}.$$

Т.е. чем больше концентрация основных носителей, тем меньше концентрация неосновных.
Элементы III группы – акцепторы – имеют 3 валентных электрона, которые образуют связи с соседними атомами Si. Четвертая связь может образовываться, если к атому B перейдет еще один электрон от одного из его ближайших соседей. Энергия такого перехода не велика, поэтому энергетический уровень принимающего (акцепторного) электрона расположен вблизи валентной зоны. При этом атом бора ионизуется, заряжаясь отрицательно, а в том месте, откуда ушел электрон, образуется положительно заряженная дырка, которая может участвовать в переносе заряда.

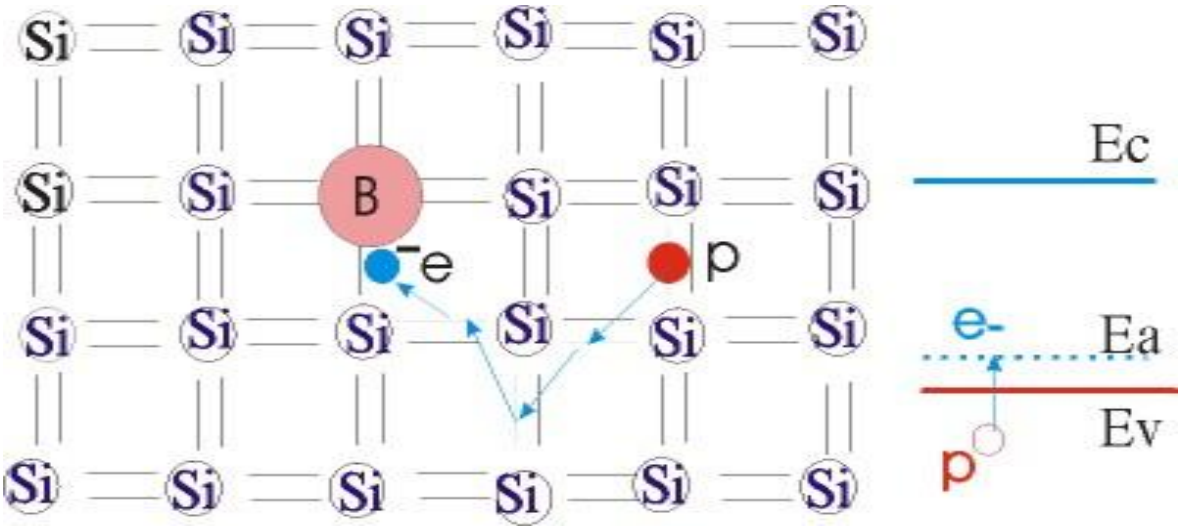


Схема образования свободной дырки и заряженного акцепторного атома при легировании Si элементами III группы периодической системы

Количество дополнительно появившихся дырок примерно соответствует количеству введенных акцепторных атомов и, как правило, значительно превосходит количество электронов, возникающих за счет переходов из валентной зоны, поэтому материал, легированный акцепторной примесью, является дырочным (p-тип).

Введение акцепторной примеси приводит к увеличению концентрации дырок и соответственно смещению уровня Ферми к валентной зоне (чем он ближе к ней, тем больше концентрация дырок). Для области истощения примеси:

$$p_p \cong N_a, n_p \cong \frac{n_i^2}{N_a}.$$

Т.е. чем больше концентрация акцепторных примесей *Na*, тем выше концентрация основных носителей заряда – дырок и ниже концентрация неосновных носителей – электронов.