Лекция 14. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Полупроводники – твердые тела, у которых при $T=0$ валентная зона полностью заполнена и отделена от зоны проводимость узкой по сравнению с диэлектриками запрещенной зоной. Полагается, что ширина запрещенной зоны полупроводников $\Delta E \sim 1$ эВ. Полупроводниками являются как простые химические элементы, например, кремний, германий, теллур, так и многие химически сложные соединения.

Свое название полупроводники получили вследствие того, что по электропроводности они занимают промежуточное положение между металлами и диэлектриками. При комнатной температуре удельное электрическое сопротивление полупроводников лежит в диапазоне от 10^{-4} до 10^{10} Ом·см. Однако, абсолютное значение удельного сопротивления не является однозначным критерием принадлежности вещества к полупроводнику.

Существенными являются следующие различия полупроводников и металлов:

- удельное сопротивление полупроводников обычно существенно выше, чем металлов;
- удельное сопротивление полупроводников быстро падает с ростом температуры – у металлов возрастает (и зависимость существенно слабее);
- удельное сопротивление полупроводников существенно уменьшается с ростом концентрации примесей – у металлов зависимость слабая и противоположная;
- удельное сопротивление полупроводников зависит от облучения светом или ионизирующей радиацией – для металлов подобное влияние отсутствует.

Собственная проводимость полупроводников

Химически чистые полупроводники, обладающие идеальной кристаллической решеткой, образуют группу собственных полупроводников. Их проводимость называют собственной. Рассмотрим кристалл собственного полупроводника на примере кремния.

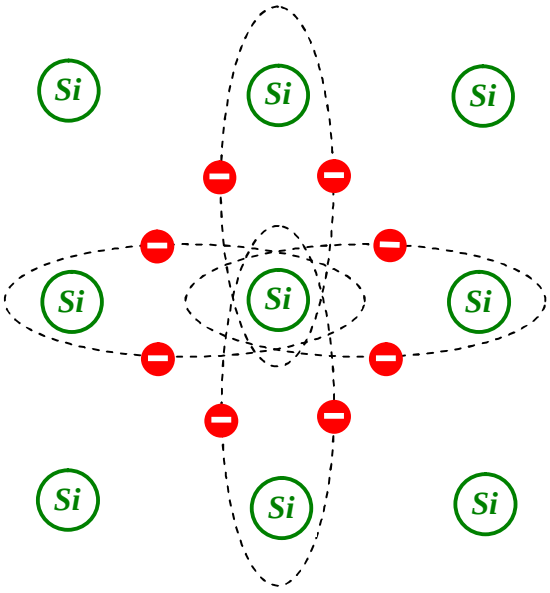


Рисунок 1

Внешняя электронная оболочка кремния $Si(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2)$ содержит четыре валентных электрона. При образовании кристалла они образуют четыре ковалентные связи. В узле кристаллической решетки лежит ион кремния, который окружен четырьмя

ближайшими соседями, Рисунок 1. На каждую ковалентную связь приходится по два электрона. Все электроны находятся в связанном состоянии, свободных зарядов нет, и такой кристалл не проводит электрический ток.

С позиций зонной теории при абсолютном нуле температуры валентная зона полупроводника полностью заполнена, а зона проводимости свободна от электронов, Рисунок 2. Полупроводник ведет себя как диэлектрик.

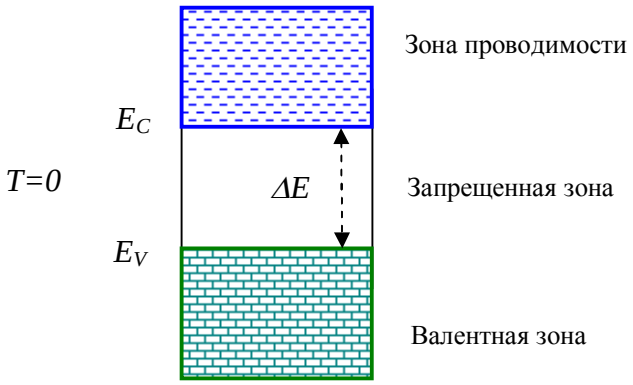


Рисунок 2

Здесь E_C – минимальная энергия зоны проводимости, E_V – максимальная энергия валентной зоны, $\Delta E = E_C - E_V$ – ширина запрещенной зоны.

Под действием внешних факторов, прежде всего теплового возбуждения, ковалентная связь может быть разорвана, при этом электрон становится свободным. Вероятность разрыва резко возрастает, если выполняется $kT \sim \Delta E$.

На месте электрона покинувшего ковалентную связь образуется вакантное место (дырка). В результате теплового возбуждения электрон с соседней насыщенной ковалентной связи может заполнить дырку, породив в свою очередь дырку в том месте, откуда ушел сам. Такой процесс заполнения дырок равносилен движению положительно заряженной частицы, в направлении противоположном движению электронов.

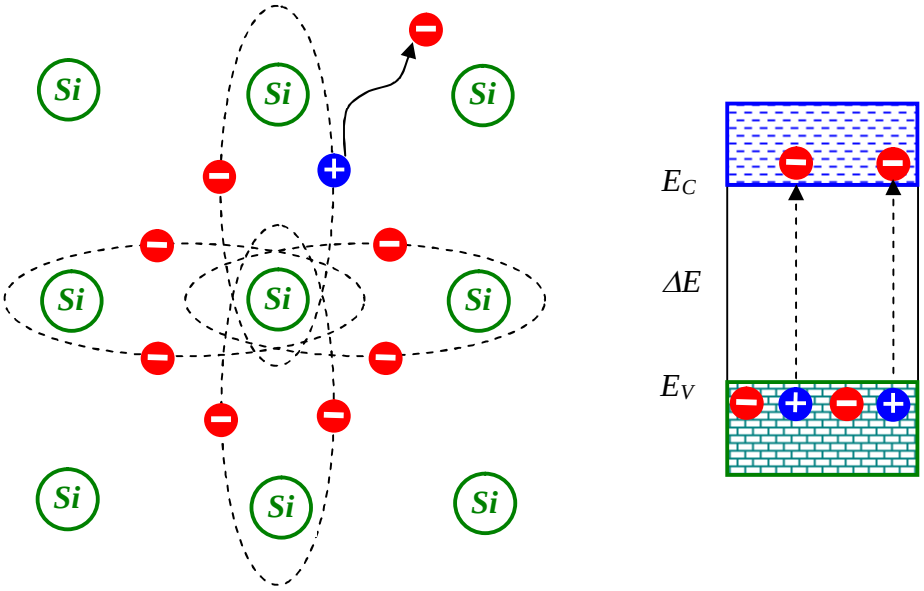


Рисунок 3

В рамках зонной теории разрыв ковалентной связи означает переход электрона из валентной зоны в зону проводимости, Рисунок 3. Энергия, необходимая для переброски электрона в зону проводимости, она называется энергией активации, должна быть не меньше чем ширина запрещенной зоны.

Наряду с процессами генерации свободных электронов, происходят и процессы рекомбинации электрона и дырки. В этом случае свободный электрон, переходя в валентную зону, заполняет вакантное место в ковалентной связи. В целом полупроводник остается электрически нейтральным. Каждому свободному электрону соответствует дырка в валентной зоне. При заданной температуре устанавливается динамическое равновесие между процессами генерации и рекомбинации с одинаковой концентрацией электронов проводимости и дырок.

В отсутствии электрического поля и электроны проводимости и дырки совершают беспорядочное тепловое движение в кристалле полупроводника. В присутствии электрического поля свободные заряды начинают дрейфовое движение: электроны против, а дырки по полю. Проводимость, обусловленная движением электронов, называется электронной проводимостью или проводимостью n – типа. Проводимость, обусловленная движением дырок, называется дырочной проводимостью или проводимостью p – типа.

На электроны проводимости помимо электрического поля действует и периодическое поле кристаллической решетки. Усредненно движение электронов можно заменить движением свободных квазичастиц во внешнем поле. При такой замене электронам проводимости приписывается эффективная масса. Эффективная масса электрона, совпадая по размерности с гравитационной, таковой отнюдь не является, а является лишь удобным способом описания движения заряженной частицы в периодическом поле. Эффективная масса может быть как положительной, так и отрицательной, как больше массы покоя электрона, так и меньше ее.

В широком интервале температур число электронов перешедших в зону проводимости намного меньше, чем число квантовых состояний этой зоны. Идеальный электронный газ, образованный электронами проводимости полупроводника, невырожденный. Распределение Ферми – Дирака переходит в распределение Максвелла – Больцмана и средняя плотность заселения имеет вид

$$f_e(E) = \left(\exp\left(\frac{E - E_F}{kT} \right) + 1 \right)^{-1} \approx \exp\left(\frac{E_F - E}{kT} \right).$$

Примем минимальную энергию зоны проводимости за начало отсчета, Рисунок 4. Тогда максимальная энергию зоны проводимости E_1, максимальная энергия валентной зоны $-\Delta E$, а минимальная энергия валентной зоны $-E_2$.

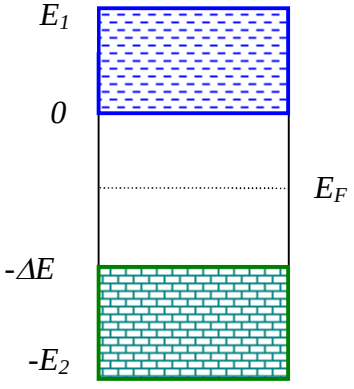


Рисунок 4

Число разрешенных квантовых состояний в интервале энергий dE представляется в виде

$$dZ = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e)^{3/2} \sqrt{E}\, dE,$$

где m_e – эффективная масса электрона. Концентрация электронов в зоне проводимости определяется интегралом $n_e = \int_0^{E_1} f_e(E)dZ$. Поскольку вероятность заполнения верхних энергетических уровней стремится к нулю, то при интегрировании можно положить $E_1 = \infty$. Тогда

$$n_e = \frac{4\pi}{h^3}(2m_e)^{3/2}\int_0^{\infty}\exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)\sqrt{E}dE .$$

Сделав замену $x = E/kT$ и учитывая, что $\int_0^{\infty} e^{-x}\sqrt{x}dx = \sqrt{\pi}/2$, получаем выражение для концентрации электронов в зоне проводимости

$$n_e = \frac{2}{h^3}(2\pi m_e kT)^{3/2}\exp\left(\frac{E_F}{kT}\right).$$

Рассматривая дырки как квазичастицы, обладающие эффективной массой m_p, найдем их концентрацию в валентной зоне. Суммарно степень заполнения валентной зоны дырками и электронами равняется единице. Когда электрон покидает валентную зону, образуется дырка. Поэтому степень заполнения дырок

$$f_p(E) = 1 - f_e(E).$$

Подставляя функцию Ферми – Дирака получаем

$$f_p(E) = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)+1} = \left(\exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)+1\right)^{-1}.$$

Функция распределения для дырок аналогична функции распределения для электронов, если отсчитывать энергию от уровня Ферми в противоположную сторону. С учетом того, что дырочный газ, так же как и электронный, невырожденный, поэтому

$$f_p(E) \approx \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right).$$

Концентрация дырок в валентной зоне определяется интегралом

$$n_p = \int_{-E_2}^{-\Delta E} f_p(E)dZ ,$$

где dZ – число квантовых состояний дырок в интервале энергий dE.

Замена переменных $E = -W - \Delta E$ позволяет отсчитывать энергию от максимума валентной зоны в область положительных значений. Если положить $E_2 = -\infty$, то $W\{0;\infty\}$. В этом случае число квантовых состояний можно записать как

$$dZ = \frac{4\pi}{h^3}(2m_p)^{3/2}\sqrt{W}dW ,$$

а концентрацию дырок как

$$n_p = \frac{4\pi}{h^3}(2m_p)^{3/2}\int_0^{\infty}\exp\left(\frac{W_F - W}{kT}\right)\sqrt{W}dW , \text{ где } W_F = -E_F - \Delta E .$$

Сравнивая полученный результат с выражением для концентрации электронов проводимости n_e, видим, что

$$n_p = \frac{2}{h^3}(2\pi m_p kT)^{3/2}\exp\left(-\frac{E_F + \Delta E}{kT}\right).$$

Условие электрической нейтральности полупроводника определяется равенством концентраций электронов проводимости и дырок $n_e = n_p$. С учетом полученных выражений имеем

$$(m_e)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) = (m_p)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_F + \Delta E}{kT}\right).$$

Преобразовывая, получаем, что при *T=0* уровень Ферми лежит ровно посередине запрещенной зоны полупроводника

$$E_F = -\frac{\Delta E}{2} + \frac{3}{4} kT \cdot \ln\left(\frac{m_p}{m_e}\right).$$

Равновесная концентрация свободных зарядов в собственном полупроводнике определяется температурой и шириной запрещенной зоны

$$n = \sqrt{n_e n_p} = \frac{2}{h^3}\left(2\pi\sqrt{m_e m_p}kT\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right).$$

Собственная электропроводность полупроводника складывается из электронной и дырочной проводимости

$$\sigma = n_e e\mu_e + n_p e\mu_p,$$

где μ – подвижность соответственно электронов и дырок.

Подвижность – дрейфовая скорость, приобретаемая под действием постоянного электрического поля единичной напряженности. В кристаллах подвижность определяется рассеянием электронных волн на неоднородностях кристаллической решетки. Для собственных полупроводников в качестве таких неоднородностей выступают на тепловых колебаниях решетки. При этом подвижность слабо зависит от температуры, $\mu \sim T^{-3/2}$.

Для электропроводности собственного полупроводника получаем

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right).$$

С ростом температуры электропроводность растет экспоненциально.

Примесная проводимость полупроводников

Наличие примесей, атомов других химических элементов, и дефектов, нарушений регулярного порядка, в кристаллической решетки существенно меняет проводимости полупроводника. Проводимость, обусловленная наличием примесей, называется примесной. Примеси приводят к появлению в запрещенной зоне кристалла энергетических уровней, положение которых зависит от типа примеси или дефекта. При этом, в силу малой концентрации, примеси не образуют энергетических зон.

Пусть валентность примесного атома на единицу больше, чем основного. Например, в кристаллической решетке кремния некоторые атомы оказались замещены атомами фосфора. Один электрон каждого атома фосфора окажется лишним, он не сможет образовать ковалентной связи. Тепловые колебания решетки легко отделяют такие электроны, превращая их в свободные, Рисунок 5. При этом избыточный положительный заряд остается связанным с атомом примеси и перемещаться по решетке не может.

Зонная теория трактует этот процесс следующим образом. Наличие примеси приводит к образованию в запрещенной зоне кристалла примесного уровня *D* валентных электронов, расположенного вблизи дна зоны проводимости. Такой уровень называется донорным, поскольку атом примеси оказывается донором электронов.

Поскольку $\Delta E_D < kT$ даже при обычных температурах, то происходит ионизация атомов примеси. Электроны переходят в зону проводимости. Локализованные на атомах примеси положительные заряды в проводимости не участвуют. Как следствие, возникновение электронной примесной проводимости (проводимости *n* – типа).

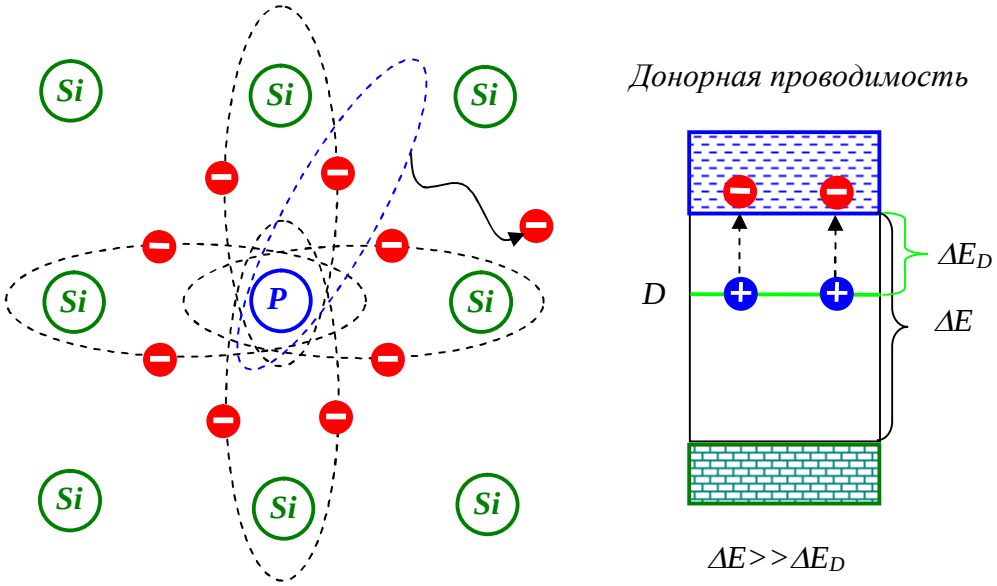


Рисунок 5

Пусть валентность примесного атома на единицу меньше, чем основного. Например, в кристаллической решетке четырехвалентного кремния некоторые атомы оказались замещены трехвалентными атомами бора. Для образования четырех связей с соседями атому бора не хватает одного электрона. Недостающий электрон может быть захвачен у соседнего атома кремния, что приведет к образованию дырки, Рисунок 6. Дырки могут перемещаться по кристаллу, а избыточный отрицательный заряд локализуется атомом бора. Наличие примеси в этом случае приводит к образованию в запрещенной зоне примесного уровня *A* не занятого электронами, расположенного вблизи ее дна. Такой уровень называется акцепторным, а проводимость дырочной примесной проводимостью или полупроводниками *p* – типа.

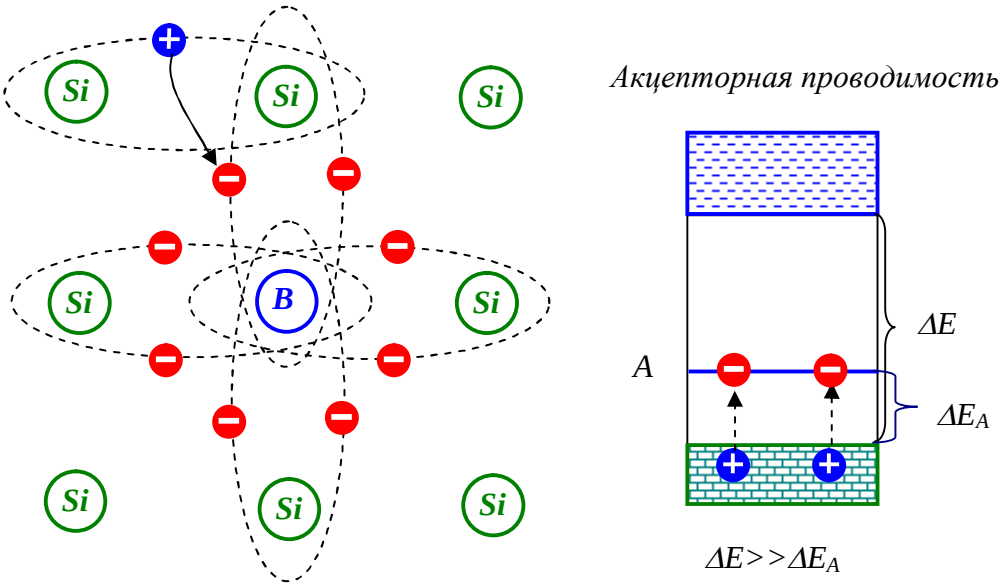


Рисунок 6