

Лекция 7. Полупроводниковые материалы

Характеристика полупроводников

Полупроводники – наиболее распространенная в природе группа веществ. К ним относят химические элементы: бор (B), углерод (C), кремний (Si), фосфор (P), сера (S), германий (Ge), мышьяк (As), селен (Se), олово (Sn), сурьма (Sb), теллур (Te), йод (I); химические соединения типа $A^I B^{VII}$, $A^{III} B^V$, $A^{IV} B^{IV}$, $A^I B^{VI}$, $A^{II} B^{VI}$ (GaAs, GeSi, CuO, PbS, InSb и другие); большинство природных химических соединений - минералов, число которых составляет около двух тысяч; многие органические вещества. Наиболее подходящими для производства полупроводниковых приборов считаются германий и кремний. Бор, фосфор, мышьяк, сурьма, индий, галлий, алюминий используются в качестве примесей.

Германий встречается в сернистых минералах, некоторых силикатах и карбонатах, а также в каменных углях и богатых углем породах. Содержание германия в земной коре – $7 \cdot 10^{-4} \%$. Для полупроводниковых приборов необходим германий, почти не содержащий примесей других элементов. На 10^8 его атомов лишь один может быть чужеродным, но и то не любым, а принадлежащим к группе определенных "легирующих" элементов (чаще всего Sb, As, Ga, In). Поэтому производство германия представляет известную сложность.

Кремний – наиболее распространенный (после кислорода) элемент, но в чистом виде он не встречается. Давно известным соединением является его двуокись SiO_2 . Твердая земная кора содержит по массе 27,6% Si и состоит более чем на 97% из природных силикатов, т.е. солей кремниевых кислот, а также двуокиси кремния SiO_2 преимущественно в виде кварца. Для производства полупроводниковых приборов необходим также очень чистый кремний. Получение чистых кристаллов кремния еще более сложно, чем кристаллов германия. Кремний имеет высокую температуру плавления (около $1500^\circ C$) и в расплавленном состоянии очень высокую химическую активность. Это повышает технологические трудности получения чистых кристаллов и легирования их нужными примесями. Поэтому чистый кремний, как и германий, довольно дорогой элемент.

Зонная структура полупроводников

Вещества, в которых при температуре абсолютного нуля верхняя из заполняемых электронами энергетических зон (валентная зона) и нижняя из незаполняемых энергетических зон (зона проводимости) не перекрываются, составляют классы полупроводников и диэлектриков. В полупроводниках энергетический зазор между разрешенными для электронов зонами, называемый "запрещенной зоной", не очень велик (порядка 1 эВ), что приводит к появлению в зоне проводимости заметного числа свободных электронов при $T > 0$ К. В отличие от металлов изменение концентрации свободных носителей - электронов и дырок - может изменяться под влиянием температуры, освещения или относительно малого (порядка 0,1-1 %)

количества примесей. От диэлектриков полупроводники отличаются значительно большей удельной проводимостью. Обычно удельное сопротивление при комнатной температуре находится в интервале $10^{-3} - 10^4$ Ом·м.

Подобно металлам, энергетическое состояние электронов в полупроводниках описывается с помощью зонной теории. Зонная структура полупроводников такова (рис. 3.1), что число разрешенных состояний в валентной зоне точно соответствует количеству занимающих ее валентных электронов. Рассмотрим энергетическую диаграмму собственного полупроводника, т.е. полупроводника, кристаллическая решетка которого в идеальном случае не содержит примесных атомов.

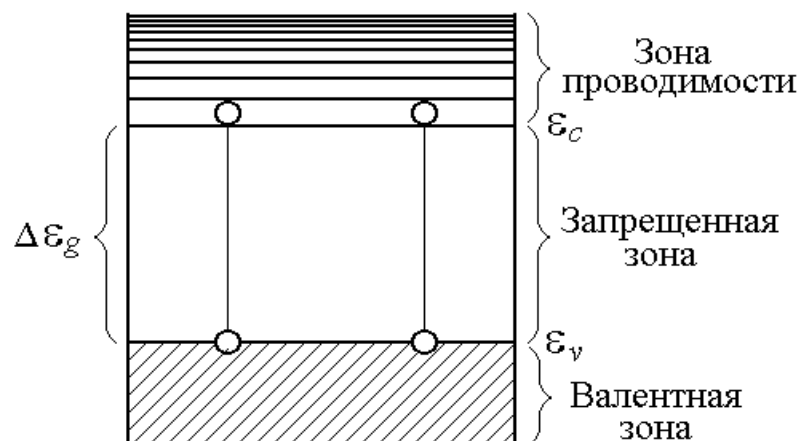


Рис. 3.1. Структура энергетических зон и функция вероятности заполнения энергетических уровней для собственного полупроводника.

При температуре выше абсолютного нуля тепловое возбуждение приводит к перебросу части электронов из валентной зоны через запрещенную зону на дно зоны проводимости. По этой причине отсутствие электрона в валентной зоне приводит к появлению положительного заряда в химической связи, который характеризуется как положительно заряженная квазичастица — дырка. Следовательно, носителями зарядов в полупроводниках являются электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Совокупное поведение электронов валентной зоны можно представить как движение дырок.

Процесс образования свободных электронов и дырок под воздействием тепла называют тепловой генерацией. Она характеризуется скоростью генерации G , определяющей количество пар носителей заряда, генерируемых в единицу времени. Помимо тепловой генерации возможна генерация под воздействием света или каких-либо других энергетических воздействий. Возникшие в результате генерации носители заряда находятся в состоянии хаотического движения. Двигаясь хаотически, электроны могут занимать вакантные места в ковалентных связях. Это явление называют рекомбинацией и характеризуют скоростью рекомбинации R , определяющей количество пар носителей заряда, исчезающих в единицу времени.

В равновесном состоянии генерация и рекомбинация протекают с одинаковой скоростью ($R = G$), поэтому в полупроводнике устанавливается собственная концентрация электронов, обозначаемая n_i , и собственная концентрация дырок, обозначаемая p_i . Индекс i происходит от англ. intrinsic – собственный. Поскольку электроны и дырки генерируются попарно, то в собственном полупроводнике выполняется условие $n_i = p_i$. Скорость тепловой генерации обратно пропорциональна ширине запрещенной зоны ΔE_g и прямо пропорциональна температуре T . Поэтому чем шире запрещенная зона, тем меньше концентрация собственных носителей заряда.

Распределение электронов по энергиям в твердом теле в общем случае подчиняется статистике Ферми-Дирака. При этом вероятность нахождения электрона на уровне с энергией E подчиняется закону, изображенному на рис. 3.2. Любой энергетический уровень может либо занят электроном, либо оставаться свободным. Энергетический уровень, вероятность нахождения электронов на котором равна $1/2$, называется уровнем Ферми. В собственных полупроводниках уровень Ферми располагается посередине запрещенной зоны. *Энергия Ферми* или *энергия электрохимического потенциала* – работа, которую необходимо затратить для изменения числа частиц в системе на единицу при условии постоянства объема и температуры. Уровень Ферми определяется из условия постоянства количества электронов в кристалле независимо от распределения их по энергиям.

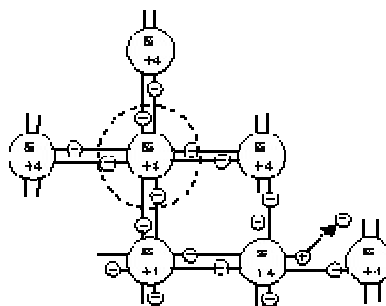


Рис. 3.2. Схематическое представление собственной электропроводности полупроводника

Механизм собственной электропроводности ковалентных полупроводников поясняет рис. 3.2, на котором в виде плоской проекции на плоскость (100) изображена кристаллическая решетка кремния. Валентные электроны, осуществляющие химические связи, не могут оторваться от своих атомов без значительных затрат энергии. Энергетические затраты на разрыв связи и освобождение электрона количественно выражают шириной запрещенной зоны. Атомы, потерявшие электроны, превращаются в положительно заряженные ионы, а незаполненная валентная связь содержит энергетическую вакансию для электронов, т.е. проявляет себя как дырка. Положительно заряженный ион может заимствовать электрон от любого соседнего атома, что приведет к перемещению дырки по кристаллу. Образовавшиеся электроны и дырки проводимости беспорядочно блуждают по решетке до тех пор, пока не рекомбинируют при встрече.

Под действием внешнего электрического поля движение носителей заряда приобретает направленный характер. При этом перемещение дырки к отрицательному полюсу источника можно представить как эстафетный переход валентных электронов от одного атома к другому в направлении против поля.

Примесные полупроводники

Полупроводники, кристаллическая решетка которых помимо четырехвалентных атомов содержит атомы с валентностью, отличающейся от валентности основных атомов, называют примесными. Если валентность примесных атомов больше валентности основных атомов, то пятый валентный электрон примесного атома оказывается незанятым в ковалентной связи, то есть становится лишним и легко отрывается от атома, становясь свободным. Такой полупроводник называют электронным, или полупроводником n-типа, а примесные атомы называют донорами.

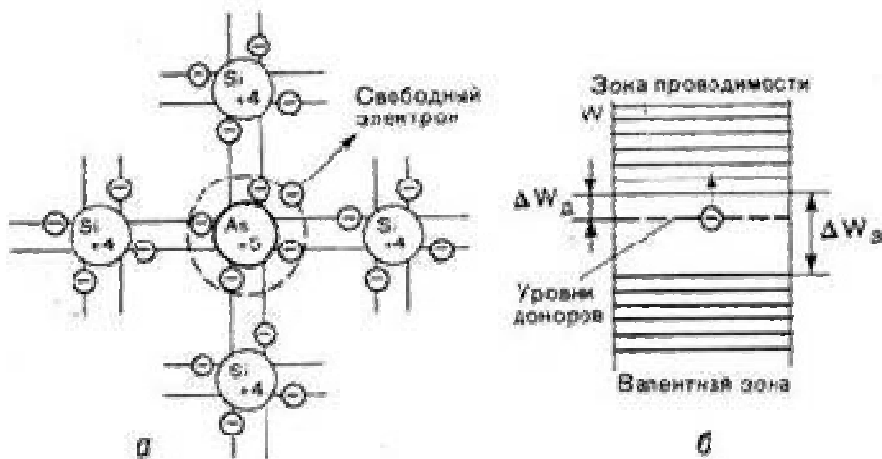


Рис. 1.6. Появление свободного электрона при введении донорной примеси (а) и энергетическая диаграмма полупроводника n-типа (б)

Типичными донорами для кремния и германия являются мышьяк, фосфор, сурьма.

В электронном полупроводнике из-за наличия пентавалентных примесных атомов в пределах запрещенной зоны вблизи дна зоны проводимости появляются примесные уровни E_d . Поскольку на один примесный атом приходится примерно $10^6 - 10^8$ атомов основного вещества и расстояние между ними большое, то они практически не взаимодействуют друг с другом. Поэтому примесные уровни не расщепляются, и их изображают как один локальный уровень, на котором находятся «лишние» валентные электроны, не занятые в ковалентных связях. Энергетический интервал $\Delta E_d = E_c - E_d$ называют энергией ионизации доноров. Электроны, находящиеся на уровне E_d переходят с этого уровня в зону проводимости. При комнатной температуре практически все доноры ионизированы, поэтому концентрация электронов примерно равна концентрации доноров.

Наряду с ионизацией примеси в электронном полупроводнике происходит тепловая генерация, но количество образующихся при этом

электронов и дырок существенно меньше, чем в собственном полупроводнике. Это объясняется тем, что электроны, полученные в результате ионизации донорных атомов, занимают нижние энергетические уровни зоны проводимости и переход электронов из валентной зоны может происходить только на более высокие уровни зоны проводимости. Но для таких переходов электроны должны обладать более высокой энергией, чем в собственном полупроводнике, и поэтому значительно меньшее число электронов способно их осуществить. Поэтому в электронном полупроводнике концентрация дырок p_n меньше концентрации p_i .

В дырочном полупроводнике за счет введения трехвалентных примесных атомов в пределах запрещенной зоны появляется примесный уровень E_a , который заполняется электронами, переходящими на него из валентной зоны. Примесные атомы называют акцепторами. Типичными акцепторами для кремния и германия являются алюминий, бор, галлий, индий.

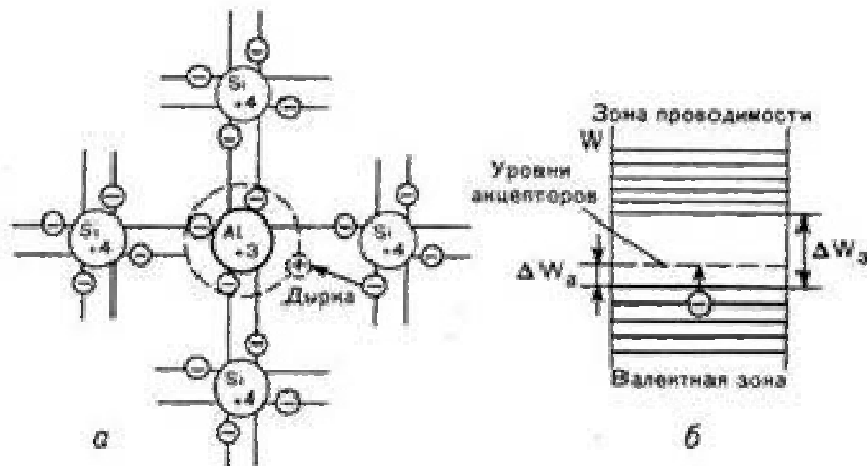


Рис. 1.7. Появление дырки при введении акцепторной примеси (а) и энергетическая диаграмма полупроводника р-типа (б)

Уровень Ферми является одним из основных параметров, характеризующих электронный газ в полупроводниках. При очень низких температурах уровень Ферми в полупроводнике n-типа лежит посередине между дном зоны проводимости и донорным уровнем. С повышением температуры вероятность заполнения электронами с донорных уменьшается, и уровень Ферми перемещается вниз. При высоких температурах полупроводник по свойствам близок к собственному, а уровень Ферми устремляется к середине запрещенной зоны (рис. 3.5). Все рассмотренные закономерности аналогичным образом проявляются и в полупроводниках р-типа.

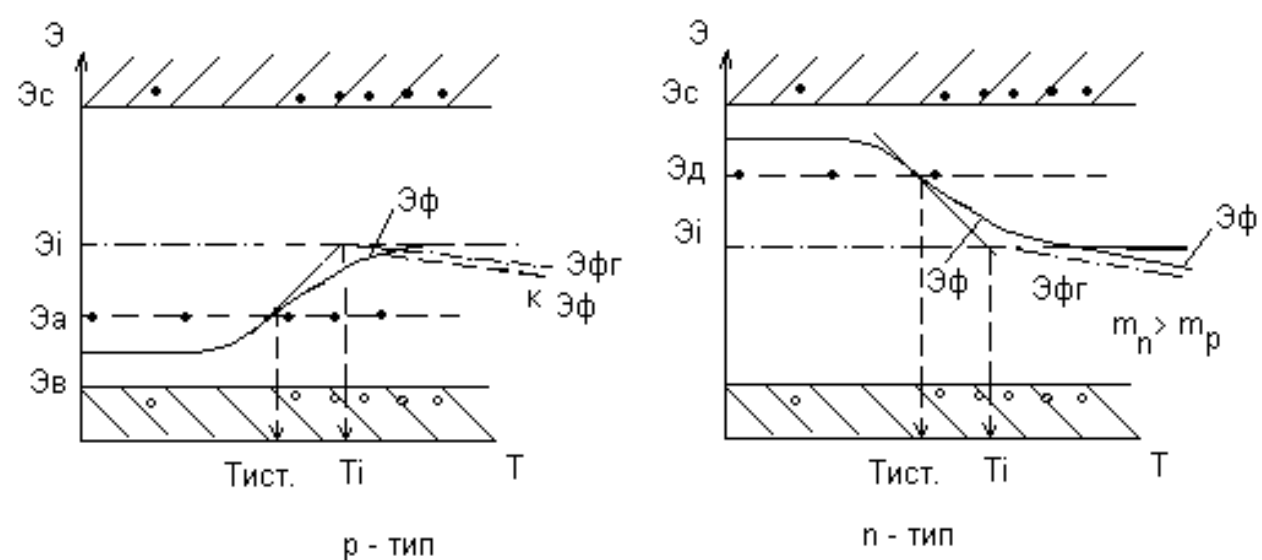


Рис. 43 Температурное изменение положения уровня Ферми в примесном полупроводнике.