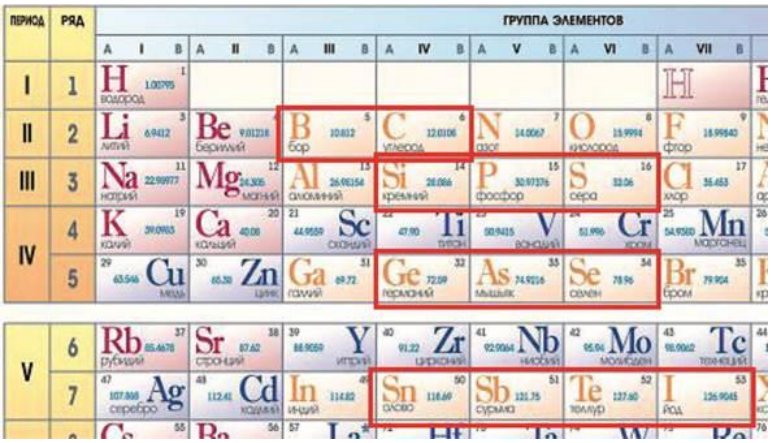
Тема 5. Электронные свойства полупроводников

Содержание темы: Собственные и примесные п/п; Температурные зависимости в п/п: концентрации, подвижности, электрической проводимости

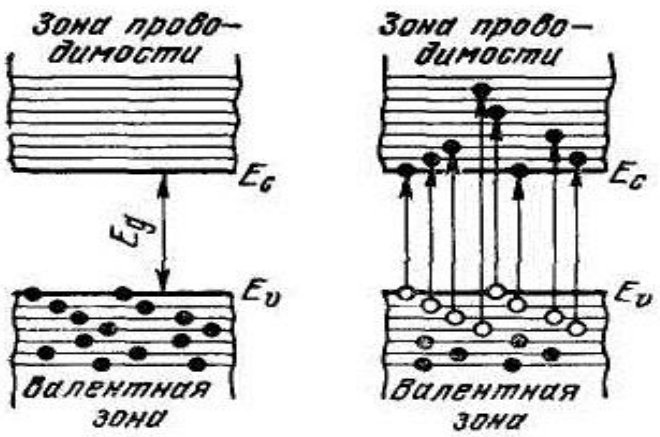
Полупроводник - материал, который по своей удельной проводимости занимает промежуточное место между проводниками и диэлектрикамии отличается от проводников сильной зависимостью удельной проводимости от концентрации примесей, температуры и воздействия различных видов излучения.

Элементы в таблице Менделеева, кристаллы которых полупроводники:



Химически чистые полупроводники называются **собственными полупроводниками** (содержание посторонних примесей не превышает 10^{-8} %).

Концентрация дырок ***p*** в них всегда равна концентрации электронов проводимости ***n***, поднятых в зону проводимости температурными колебаниями решётки, светом и т.д. (***n*** = ***p***). Уровень Ферми в таком случае располагается в середине запрещённой зоны.

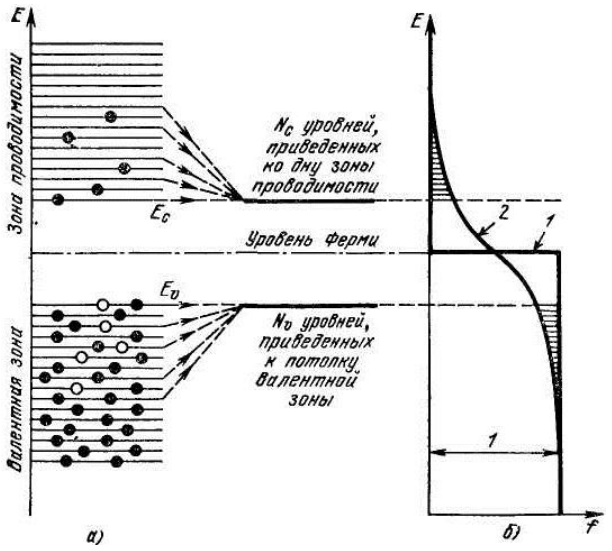


При приложении к кристаллу внешнего поля E в нём возникает направленное движение электронов (электрический ток) как в зоне проводимости, так и в валентной зоне. Носители заряда в валентной зоне называются **дырками** (обозначаются **h**) и являются в сущности недоукомплектоанными электронами химическими связями между атомами, которые могут путешествовать по кристаллу словно пузырьки в воде.

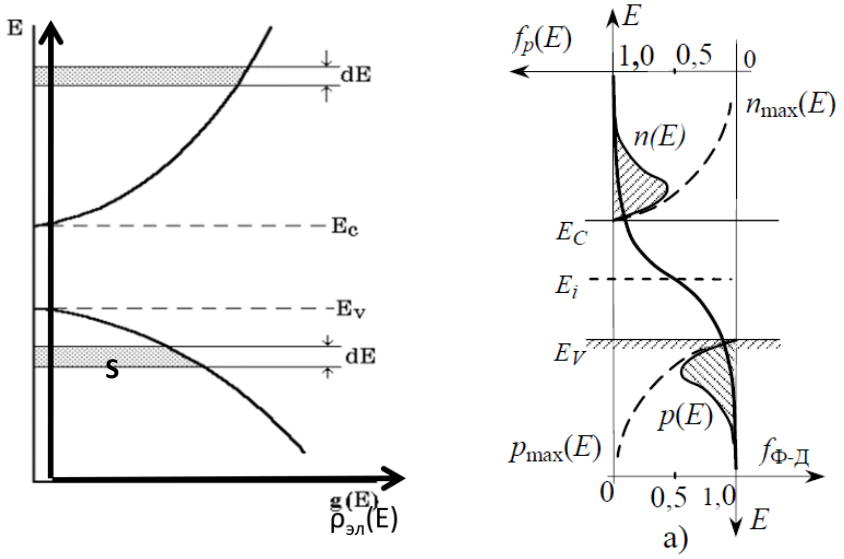
Чем меньше ширина запрещённой зоны вещества E_g и чем выше температура T, тем больше электронов под действием температурных колебаний переходит в зону проводимости и тем выше электропроводность кристалла!

Распределение электронов по уровням энергии

При T = 0 К все электроны сидят в валентной зоне (график f(E) имеет вид ступеньки - кривая 1 на рисунке снизу), при повышении T ступенька f(E) размывается и «хвост» кривой простирается на некоторую глубину, забираясь в зону проводимости (кривая 2).



Эта уже известная нам статистика Ферми умножается на плотность состояний $\rho(E)$, которая в каждой зоне растёт от края зоны «параболически» (эта корневая зависимость - для электронов направлена вверх, для дырок - вниз), в результате получаем следующую картину распределения носителей заряда в зонной диаграмме:



Площадь **S** под графиком плотности энергетических уровней $\rho(E)$ = числу уровней в интервале dE, а площадь под графиком полной функции распределения $f_p(E)$ - количеству электронов в интервале dE.

Зависимость распределения от температуры

Концентрация электронов в зоне проводимости получается интегрированием полной функции распределения $f_p(E)$, которую также обозначают $N(E)$, по энергии:

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_n}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E-\mu}{kT}\right) E^{1/2}\, dE.$$

$$n = 2\left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\frac{\mu}{kT}.$$

$$\boxed{n = N_c \exp(\mu/kT).}$$

где N_c – **эффективное число состояний** в зоне проводимости

$$N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2} \qquad N_c \sim T^{3/2}$$

Аналогичным образом получается **концентрация дырок** в валентной зоне:

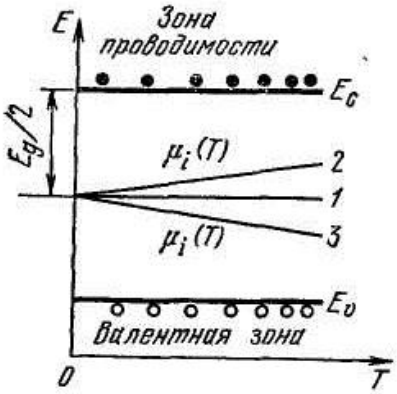
$$p = 2\left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\frac{\mu'}{kT} = N_v \exp\frac{\mu'}{kT}$$

$$\boxed{p = N_v \exp\left(-\frac{E_g+\mu}{kT}\right)}$$

где N_v – **эффективное число состояний** в валентной зоне $\qquad N_v \sim T^{3/2}$

Вспоминая, что в собственных п/п $n = p$, приравняем уравнения и получим выражение для **уровня Ферми**, который линейно зависит от температуры!

$$\boxed{\mu_i = -\frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\frac{m_p}{m_n}} \qquad \mu \sim T$$

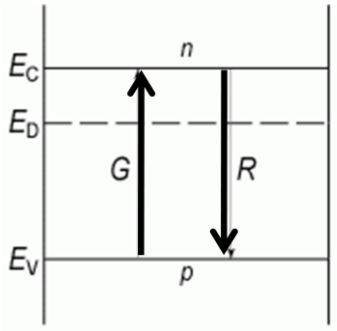


Подставляя найденное μ, найдём и концентрации свободных носителей ***n*** и ***p***:

$$n_i = p_i = \sqrt{n \cdot p} = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

Неравновесные носители

Рождение (G) - возникновение носителей заряда (e^- и h^+)
Рекомбинация (R)- их попарное исчезновение



Неизменность внешних условий приводит к установлению в веществе **равновесной концентрации носителей**.

Кроме теплового процесса существуют другие способы генерации свободных носителей: под действием света, ионизирующих частиц, инжекции носителей через контакт. Эти процессы приводят к появлению **неравновесных носителей заряда** с концентрациями:

$$\Delta n = n - n_0, \qquad \Delta p = p - p_0$$

После «выключения» источника неравновесных носителей они постепенно рекомбинируют. Время уменьшения концентрации носителей в *e* раз, называется **средним временем жизни** избыточных носителей $\boldsymbol{\tau}$. За это время они диффундируют в объеме п/п в среднем на расстояние $\boldsymbol{L}$, которое называется **диффузионной длиной носителей**:

$$L = \sqrt{D\tau}$$

где $\boldsymbol{D}$ – коэффициент диффузии носителей, который связан с подвижностью $\boldsymbol{u}$ формулой Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{q} u,$$

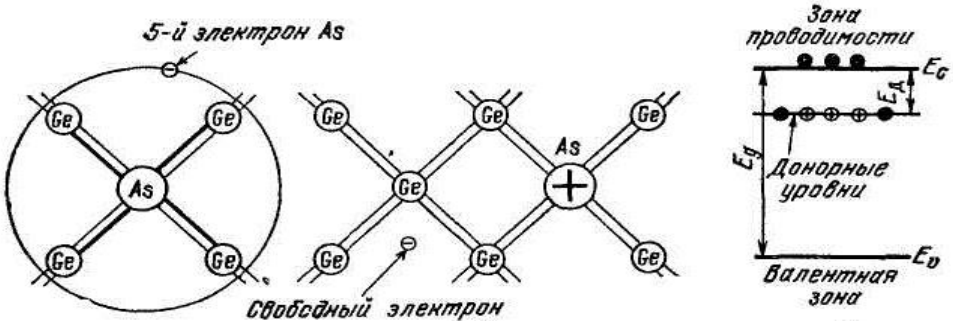
где k – постоянная Больцмана, q – заряд электрона.

Итак, неравновесными называются носители, которые возникают не из-за обычных температурных колебаний решётки, а по любому другому поводу (в результате внешних воздействий).

Примесные полупроводники n и p типа

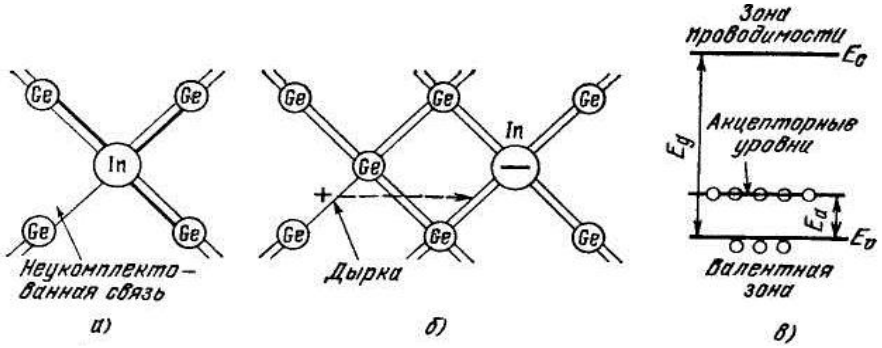
Если в кристалле германия (Ge) часть атомов заместить атомами пятивалентного мышьяка (As), то пятый электрон связей не образует и находится на **донорном энергетическом уровне**, который размещается у дна зоны проводимости $E_д \approx 0{,}01$эВ. Электрон этот готов с лёгкостью перейти в «гулящее» по кристаллу состояние при подаче небольших энергий. Такие материалы называются **полупроводниками n-типа**.

Основными носителями заряда в них являются электроны, **неосновные** - дырки.



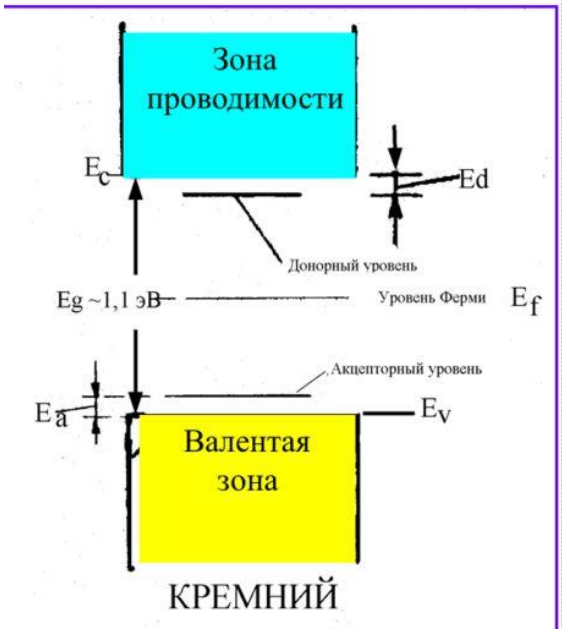
Если же часть атомов Ge заместить атомами трёхвалентного индия (In), то в кристалле возникнут "неукомплектованные" связи, т.е. по сути, дырки. Электрон, попадающий в такую связь, оказывается на **акцепторном энергетическом уровне**, который размещается у потолка валентной зоны $E_a \approx 0{,}01$ эВ. При T >0 К перемещение электрона в акцепторное состояние на атоме индия приводит к образованию в валентной зоне дырки проводимости, которая свободно перемещается по кристаллу. Такие вещества называются **полупроводниками p-типа**.

Основными носителями заряда в них являются дырки, электроны - **неосновные**.



Уровень Ферми в примесных полупроводниках при температуре 0К располагается посередине между примесным уровнем и краем ближайшей к нему зоны (в донорном - посередине промежутка E_d, а в акцепторном - посередине E_a).

Схема зонной структуры полупроводника



Характерные энергии:

E_c – дно зоны проводимости ≡ потолок запрещенной зоны;

E_g – ширина запрещенной зоны;

E_v – потолок валентной зоны ≡ дно запрещенной зоны;

E_f - энергия уровня Ферми;

E_d – энергия донорного уровня;

E_a – энергия акцепторного уровня;

MyShared

С увеличением температуры концентрация неосновных носителей проводимости возрастает очень резко (квадратичная зависимость), то есть несравненно быстрее, чем концентрация основных носителей проводимости. Так, в кремнии с увеличением температуры на 50 С концентрация неосновных носителей увеличивается ~ на 3 порядка! Как следствие, это негативно влияет на полупроводниковые приборы и интегральные схемы, работа которых базируется на неосновных носителях.

За увеличение концентрации неосновных носителей отвечают ещё и свет, и разного рода ионизирующие излучения. Не случайно при ликвидации последствий Чернобыльской аварии вся робототехника, как отечественного, так и зарубежного производства вышла из строя в течение нескольких часов. Кремний — он везде кремний!

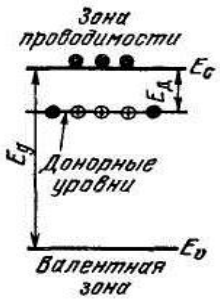
И все же это отрицательное свойство полупроводниковой техники в некоторых случаях можно обратить себе на пользу — например, для изготовления фоточувствительных приборов, дозиметров излучения и т.д.

Неосновные носители заряда. Закон действующих масс

В примесных полупроводниках доминируют носители одного знака – **основные носители**: электроны в донорном п/п и дырки в акцепторном п/п. Однако в результате межзонной генерации (прыжки электронов через запрещённую зону под воздействием например температуры) в полупроводнике появляются **неосновные носители** заряда: дополнительные дырки в донорном п/п и электроны в акцепторном п/п.

При этом для любого невырожденного полупроводника выполняется **закон действующих масс**.

Для донорного полупроводника:



$$n_{осн} \cdot p_{неосн} = n_i^2$$

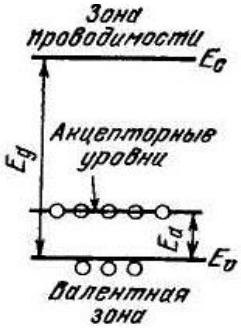
где

$n_{осн}$ - концентрация основных электронов (вместе с дополнительными)

$p_{неосн}$ - концентрация неосновных (дополнительных) дырок

Это означает: если увеличить концентрацию доноров, то возрастёт число электронов ($n_{осн}$), переходящих с примесных уровней в зону проводимости, а вместе с тем возрастет и скорость **рекомбинации** (попарное исчезновение e^- и h^+) носителей заряда в зоне проводимости и валентной зоне, так что уменьшится равновесная концентрация дырок ($p_{неосн}$).

Для акцепторного правило симметричное:



$$p_{осн} \cdot n_{неосн} = n_i^2$$

где

$p_{осн}$ - концентрация основных дырок (вместе с дополнительными)

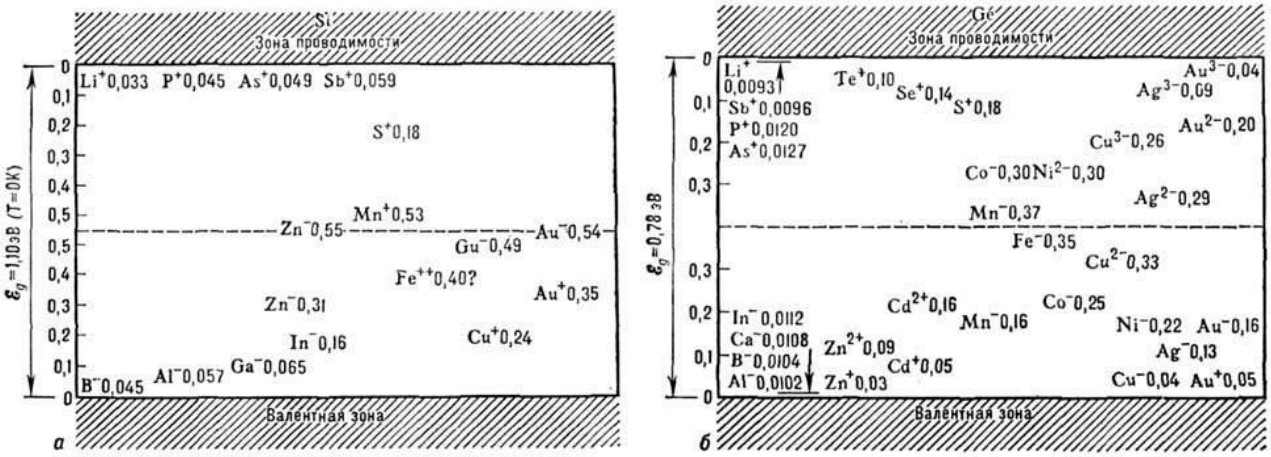
$n_{неосн}$ - концентрация неосновных (дополнительных) электронов

Глубокие примесные уровни

Глубокие примесные уровни образуются при **замещении** атомов основного вещества атомами с отличием по валентности > 1. Так например, атомы Cu(I) в кристалле Ge(IV) создают три примесных уровня: Cu^{1-}, Cu^{2-}, Cu^{3-}.

В случае **примесей внедрения** характер примесного уровня определяется электроотрицательностью (χ): если χ примесных атомов больше, чем χ атомов матрицы, то уровень - акцепторный, в обратном случае - донорный.

Интересно, что одна и та же примесь может быть донором при замещении и акцептором при внедрении (например, атомы O в кристалле Si) либо наоборот.

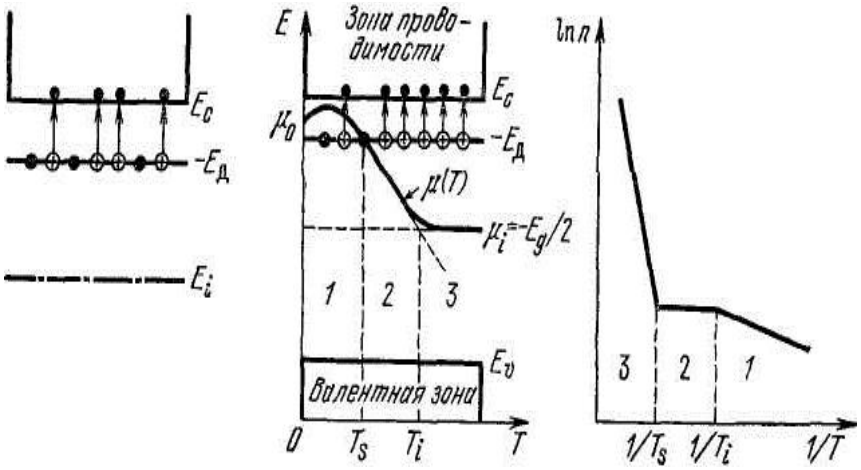


Существуют и другие центры с энергетическими уровнями, лежащими глубоко внутри запрещённой зоны, которые создаются дефектами, связанными с разорванными хим. связями или большими механическими смещениями атомов. Но так как Eg как правило >> kT, они остаются слабоионизованными (со своими электронами).

Зависимость от температуры концентрации носителей заряда

С ростом температуры в распределении электронов материала происходят существенные изменения, так что меняется положение уровня Ферми (вероятность появления электрона 50%) и вместе с тем общая концентрация основных носителей заряда.

В донорном полупроводнике:



Три температурные зоны:

1 - низкие температуры.

В зоне проводимости электроны только из-за ионизации доноров

2 - истощение примеси: $n = N_д$.

Концентрация электронов проводимости равна концентрации примеси

3 - собственная проводимость.

Примесь истощена ($n = p$) и все изменения связаны с зависимостью концентрации неосновных носителей (межзонная генерация), так будто проводник уже не примесный.

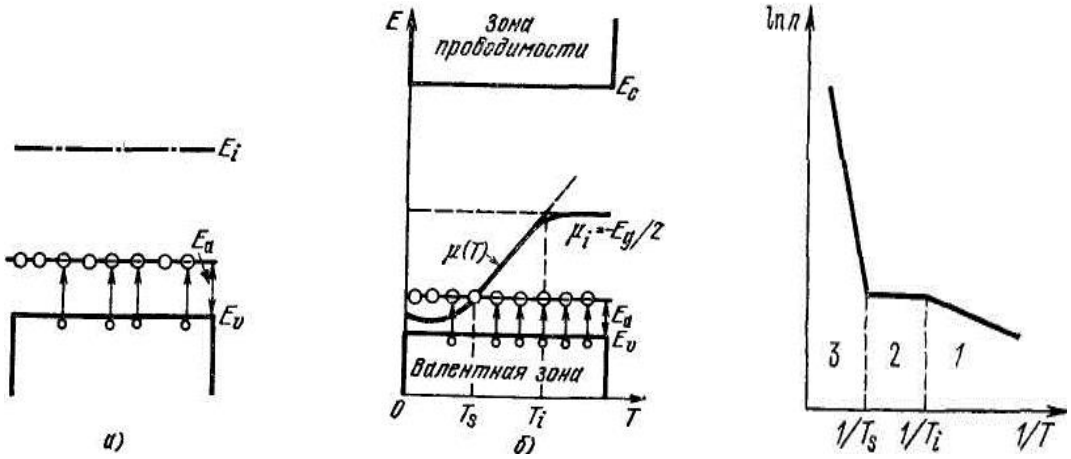
Уровень Ферми μ с ростом температуры плавно поднимается от середины зоны между E_c и $E_д$, а затем вместе с истощением примеси опускается к середине запрещённой зоны E_i:

$$\mu = -\frac{E_д}{2} + kT\ln\frac{N_д}{N_c} = -\frac{E_д}{2} + \frac{kT}{2}\ln\left[\frac{N_д}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi m_n kT}\right)^{3/2}\right].$$

Концентрация носителей заряда в зоне проводимости при этом растёт немонотонно:

$$n = (N_д / N_c)^{1/2}\exp(-\frac{E_д}{2kT}) \qquad (N_Д / N_c)^{1/2} \sim T^{-3/4}$$

В полупроводнике акцепторного типа:



Аналогичные три температурные зоны:

1 - низкие температуры

В валентной зоне дырки только из-за ионизации акцепторов

2 - истощение примеси: $p = N_a$

Концентрация дырок проводимости равна концентрации примеси

3 - собственная проводимость

Примесь истощена ($p = n$) и все изменения связаны с зависимостью концентрации неосновных носителей (межзонная генерация), так будто проводник уже не примесный.

Уровень Ферми так же движется к середине запрещённой зоны:

$$\mu = -E_g + \frac{E_a}{2} - \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_a}{N_v}\right)$$

Концентрация дырок растёт так же немонотонно:

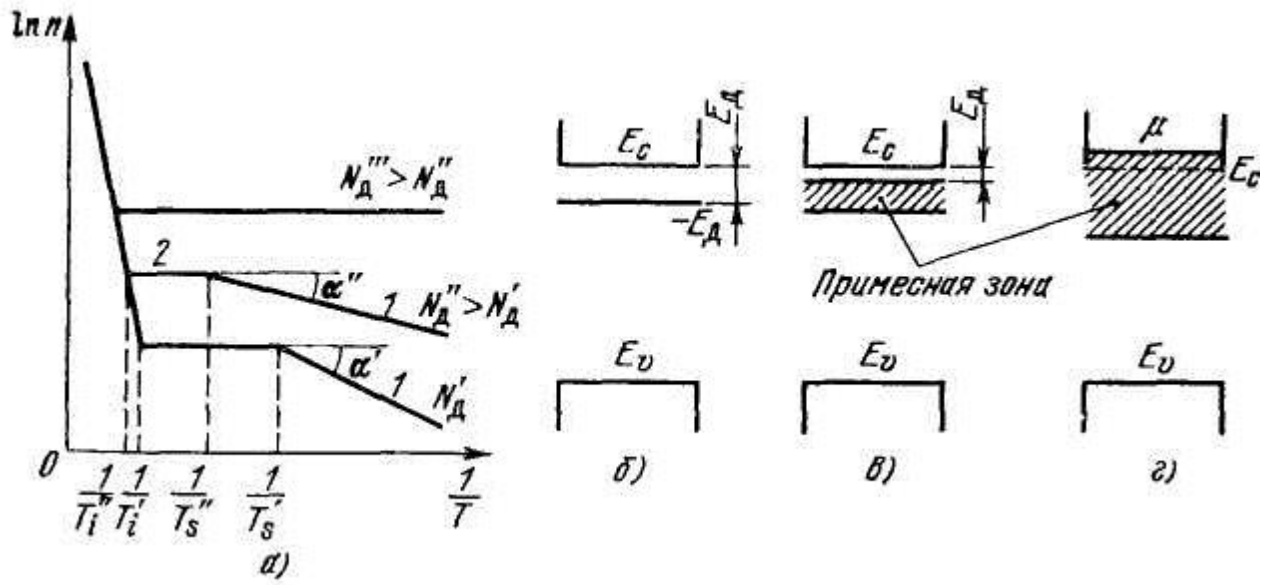
$$p = (N_a/N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{2kT}\right)$$

$$(N_a / N_v)^{1/2} \sim T^{-3/4}$$

Изменение концентрации примеси

При увеличении концентрации примесей настолько, что они начинают взаимодействовать друг с другом, примесные уровни начинают расщепляться и превращаться в **примесные зоны**, формируя своё цыганское государство внутри местного ортодоксального.

Первая температурная зона (зона низких температур и примесной проводимости) при этом постепенно расширяется и в то же время выравнивается, превращаясь в зону 2.



С ростом концентрации примеси в п/п её энергетический уровень постепенно превращается в **примесную зону**, которая затем

При достаточном увеличении примесная зона начинает накладываться на зону проводимости. Энергия ионизации примесных атомов (энергия перехода их в проводящее состояние) при таком наложении обращается в 0, а уровень Ферми оказывается в зоне проводимости (как у металлов) на расстоянии не более kT от потолка примесной зоны. Концентрация же электронов проводимости перестает зависеть от температуры. Такие п/п называются **вырожденными**.

Вырожденный полупроводник — это п/п, концентрация примесей в котором настолько велика, что его собственные свойства практически не проявляются, а проявляются свойства примеси.

Басня про Людей:

К одному святому явился Бог, чтобы оставить свой ЗАВЕТ.

- Я Господь твой, о Человек. Я сотворил тебя из ничего. Я дал тебе жизнь и вдохнул в тебя душу. Я дал тебе пять чувств, и шестое, лучшее - разум. Я приблизил тебя к Себе и обещал тебе высочайшее место в мире. Благодарен ли ты мне за эти дары?

- Да, Господи, благодарен, и преизрядно.

- В таком случае, могу ли я попросить тебя сделать мне три маленьких одолжения? Они не сильно напряжные, но, пожалуйста, исполни их.

- Да, Господи, всё исполню.

- Посмотрим-посмотрим... Итак. Даю тебе три заповеди, иже не преступишь овые никогда - ни ты, ни твоё потомство в роды и роды. Не ешь луку. Каждый девятый день надевай на шею шарфик и прогуливайся вдоль реки. Перед тем как уснуть, читай вслух азбуку.

- Кхм... Ладно, Господи, я постараюсь всё это делать, и детей научу. Но, Господь, мне хотелось бы знать...

- Это выше твоего разумения, человек.

- Я дико извиняюсь, Господи, но у меня будут когнитивный диссонанс.

- Это твои проблемы, человек.

- Мне будет сложно объяснить моим детям, зачем нужно заниматься подобной дурью.

- Это, опять же, твои проблемы, человек.

- Я предвижу, Господи, что внуки моих внуков тоже зададут себе эти вопросы - и, не найдя ответа, перестанут выполнять Твою волю.

- А это будут уже их проблемы, человек.

- Хорошо, Господи. Но всё-таки - нафиг это нужно?!

- Уговорил. Если ты никому не передашь это знание, я тебе отвечу.

- Зуб даю.

- Хорошо, верю. Видишь ли, на самом деле мне нужно от тебя совсем не это. Но это - простейший способ объяснить тебе, что мне от тебя нужно.

- Как это, Господи?

- Хорошо, смотри. Твоё потомство расселится среди народов, которые едят лук. Они его есть не будут, чем вызовут раздражение своих соседей - ибо лук будет составлять непременную часть трапезы тех народов, а люди вообще-то не любят, когда кто-то брезгует их едой. Но это позволит твоему потомству сохраниться как отдельному народу, на что у меня есть свои виды. Далее, твоё потомство догадается расселиться в местностях, где лук не растёт. Это будут самые худшие земли. Однако, через несколько столетий, на этих территориях обнаружатся крайне ценные полезные ископаемые, что сделает твоё потомство богатым... Впрочем, ему будут завидовать и даже постараются на него напасть. Но если они будут прогуливаться вдоль реки...

- Так, Господи, я начинаю понимать. Они смогут селиться только там, где есть реки?

- Ага, соображаешь... Да, это дополнительное ограничение. Они будут селиться там, где до реки можно будет добраться за девять дней. Точнее, доскакать: в ту эпоху появится конный транспорт и хорошие дороги.

- А шарфик-то зачем?

- Чтобы не простудиться, идиот... Так вот, реки к тому моменту будут основными транспортными артериями мира. Таким образом, именно твоё потомство будет контролировать коммуникации. Это позволит ему успешно отбиться от врагов... Правда, через пару столетий после этого все реки пересохнут. Остатки твоего потомства поселятся в пойме последней реки. Это убережёт их от техногенной катастрофы... Про смысл чтения азбуки на ночь я, уж извини, объяснять не буду. Главное: ты понял общий принцип?

- Ну да. Маленькое и просто формулируемое отрицательное условие заменяет очень длинное позитивное описание, к тому же относящееся к будущему.

- Вот именно. Есть множество обстоятельств, которые будут ясны только в будущем, а сейчас мне бы не хотелось их раскрывать. Хотя бы потому, что, если бы кто-нибудь знал будущее, он мог бы помешать его наступлению.

- Ага, понял.

- Ну так выполняй!

Много десятилетий спустя состоялось собрание мудрых.

- В Священной Книге сказано: "Каждый девятый день надевай на шею шарфик и прогуливайся вдоль реки". Здесь в тексте слово "ткукукуинуку", что означает "текущая вода". Значит, для того, чтобы исполнить волю Господню, достаточно каждый девятый день проходить мимо текущей воды...

- Нет, "ткукукуинуку" означает "вода, текущая по естественному ложу, промытому самой же этой водой".

- Ты прав. Значит, к роду "ткукукуинуку" относятся любые ручьи, а также потёки воды на снегу, если они промыты водой...

- Является ли моча водой?

- Несомненно. Если кто-нибудь поссал на снег, то это "ткукукуинуку". Также "ткукукуинуку" - это след от любой струи воды.

- Годится ли вода из-под крана?

- Конечно, ибо она течёт. Но необходимо, чтобы она промыла себе русло. Поэтому можно выдавливать в раковину немного зубной пасты, чтобы струя воды её размывала... А вообще, главное - это шарфик. В этом вопросе текст не допускает разночтений. Шарфик надо надевать обязательно.